



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# VLIV MOLEKULOVÉ HMOTNOSTI POLYPROPYLENU NA IZOTERMICKOU KRYSTALIZACI NANOKOMPOZITŮ

THE INFLUENCE OF MOLECULAR WEIGHT OF POLYPROPYLENE ON ISOTHERMAL  
CRYSTALLIZATION OF NANOCOMPOSITES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. LADISLAV KRAJČÍK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. RADKA BÁLKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2013



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0671/2012</b>	Akademický rok: <b>2012/2013</b>
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	<b>Bc. Ladislav Krajčik</b>	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	<b>Ing. Radka Bálková, Ph.D.</b>	
Konzultanti:		

### Název diplomové práce:

Vliv molekulové hmotnosti polypropylénu na izotermickou krystalizaci nanokompozitů

### Zadání diplomové práce:

Posoudit vliv molekulové hmotnosti polypropylénu na izotermickou krystalizaci jeho nanokompozitů.

### Termín odevzdání diplomové práce: 3.5.2013

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Ladislav Krajčik  
Student(ka)

-----  
Ing. Radka Bálková, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## ABSRAKT

Tato diplomová práce se zabývá studiem vlivu molekulové hmotnosti polypropylénu metalocenového typu (mPP) na izotermickou krystalizaci jeho nanokompozitů v závislosti na objemovém množství a typu siliky. Jako plnivo byla použita pyrogenní silika a silika s povrchovou úpravou o objemovém množství 1 a 2 %. Pomocí termogravimetrické analýzy byl určen skutečný obsah siliky. Izotermická krystalizace byla provedena na diferenčním kompenzačním kalorimetru (DSC) při teplotách 119–125 °C a pozorována in-situ na optickém polarizačním mikroskopu (POM) při teplotě 128 °C za použití vyhřívaného stolku. Pomocí DSC byl zjištěný časový nárůst krystalického podílu, pod POM byla zjištěná rychlost růstu sférolitů a jejich typ. Nadmolekulární povrchová struktura výchozích a izotermicky krystalizovaných nanokompozitů byla pozorována na konfokálním laserovém rastrovacím mikroskopu přímo nebo po odkrytí chemickým leptem za použití směsi minerálních kyselin s  $\text{KMnO}_4$ . Krystalografická struktura mPP byla ve studovaných materiálech ověřena pomocí difrakce rentgenova záření.

## ABSTRACT

This work deals with the study of the influence of metallocene type polypropylene (mPP) molecular weight on isothermal crystallization of its nanocomposites filled with hydrophobic and hydrophilic nanosilica (1 and 2 vol.%). Real amount of nanosilica was determined by thermogravimetry. Isothermal crystallization was performed on differential scanning calorimeter (DSC) at 119–125 °C and observed in-situ under optical polarizing microscope (POM) at 128 °C using hot stage. The increase of mPP crystallinity degree in time was determined on DSC and spherulite type and growth rate was determined using POM. Supramolecular surface structure of the original and isothermally crystallized nanocomposites was observed directly or after chemical etching (mixture of mineral acids with  $\text{KMnO}_4$ ) on confocal laser scanning microscope. The crystal structure of mPP was in all tested materials verified by X-ray diffraction.

## KLÍČOVÁ SLOVA

polypropylén metalocenového typu, hydrofilní a hydrofobní nanosilika, molekulová hmotnost, nanokompozit, diferenční kompenzační kalorimetrie, konfokální laserová rastrovací mikroskopie, difrakce rentgenova záření

## KEY WORDS

metallocene polypropylene type, hydrophilic and hydrophobic nanosilica, molecular weight, nanocomposite, differential scanning calorimetry, confocal laser scanning microscopy, X-ray diffraction

KRAJČÍK, L. *Vliv molekulové hmotnosti polypropylénu na izotermickou krystalizaci nanokompozitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 67 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Radka Bálková, Ph.D.

### **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

Tímto bych rád poděkoval vedoucí své diplomové práce Ing. Radce Bálkové Ph.D.  
za odborné vedení, trpělivost a cenné rady v průběhu celé práce.

1 Úvod .....	7
2 Teoretická část .....	8
2.1 Kompozity .....	8
2.2 Polymerní nanokompozity .....	9
2.2.1 Nanokompozity PP .....	9
2.3. Silika .....	9
2.4 Polypropylén .....	10
2.4.1 Nadmolekulární struktura polypropylénu .....	12
2.5 Krystalizace polymerů .....	14
2.6 Charakterizační metody .....	17
2.6.1 Charakterizace nadmolekulární struktury polymerů .....	17
2.6.1.1 Diferenční kompenzační kalorimetrie .....	17
2.6.1.2 Polarizační optická mikroskopie .....	19
2.6.1.3 Konfokální laserová rastrovací mikroskopie .....	20
2.6.1.4 Rentgenová difrakční analýza .....	20
2.6.2 Určení obsahu plniva/výztuže kompozitních materiálů .....	22
3. Experimentální část .....	23
3.1. Materiál .....	23
3.2. Příprava nanokompozitů .....	24
3.3. Metody charakterizace nanokompozitů .....	25
3.3.1. Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) .....	25
3.3.2. Termogravimetrická analýza (TGA) .....	26
3.3.3. Konfokální laserová rastrovací mikroskopie (CLSM) .....	26
3.3.4. Rentgenová difrakce (WAXD) .....	28
3.4. Studium izotermické krystalizace .....	28
3.4.1. Polarizační optický mikroskop (POM) – rychlost růstu sférolitů .....	28
3.4.2. Diferenční kompenzační kalorimetrie – nárůst krystalického podílu v čase .....	29
3.4.2.1 Charakterizace vzorků po izotermické krystalizaci .....	30
4. Výsledky a diskuze .....	31
4.1. Charakterizace výchozích nanokompozitních materiálů .....	31
4.1.1. Termogravimetrická analýza (TGA) .....	31
4.1.2. Rentgenová difrakční analýza (XRD) .....	32
4.1.3. Morfologie povrchu .....	33
4.1.4. Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) .....	35
4.2. Charakterizace struktury vzorků po isotermické krystalizaci .....	36
4.2.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD) .....	36
4.2.2. Konfokální laserová rastrovací mikroskopie (CLSM) .....	39
4.2.3. Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) .....	42

4.3. Izotermická krystalizace .....	48
4.3.1. Polarizační optický mikroskop – Rychlost růstu sférolitů .....	48
4.3.2 – Diferenční kompenzační kalorimetrie – nárůst krystalického podílu v čase....	53
5 Závěr.....	61
6 Seznam použitých zdrojů .....	63
7 Seznam použitých symbolů a zkratek .....	66

# 1 Úvod

V historii se odehrálo mnoho významných období, které jsou pro lidstvo milníky. Jsou to doby kamenná, bronzová a železná. Každá z nich dodala lidstvu nové objevy, a také nové materiály. Není tomu jinak ani v současnosti, pouze materiály se změnily. V posledních několika letech se prudce zvyšuje zájem o technologie a materiály, jejichž funkční části mají rozměry v řádu jednotek či desítek nanometrů. Říká se jim nanomateriály. Rozšířily se kvůli jejich dobrým fyzikálním a mechanickým vlastnostem a také kvůli nízkým nákladům na výrobu.

Plasty neboli syntetické polymerní materiály dlouho nebyly komerčně běžně dostupnými materiály. Jejich výroba se začala rozvíjet současně se vznikem petrochemického průmyslu v druhé polovině 20. století. Důvodem bylo to, že výchozími látkami pro výrobu plastů jsou vedlejší produkty zpracování ropy na pohonné hmoty. Zpracovatelnost těchto materiálů je velice jednoduchá, proto se začaly využívat jako matrice kompozitů. Pro jejich použití v náročnějších podmínkách se začaly vyvíjet nové typy polymerních materiálů, čímž došlo ke zlepšení stávajících vlastností. Jedním z mnoha způsobů jak toho dosáhnout, je přidání různých plniv do matrice a vznik „nového“ materiálu. Kombinací těchto vlastností matrice a kombinací těchto vlastností matrice s vlastnostmi vhodně zvolených plniv je docíleno u výsledného materiálu vlastností, které by ani jeden z použitých materiálů samostatně nevykazoval.

Vlastnosti materiálů jsou dané jejich strukturou. Studium struktury a poznáním zákonitostí jejích změn je možné vyrábět materiály na míru aplikacím. Strukturu polymerů lze posuzovat ze čtyř různých hledisek: atomární, molekulární, nadmolekulární a makroskopické. Studium nadmolekulární struktury ve velké míře přispělo k pochopení makroskopických vlastností polymerů. U semikrystalických polymerů se jedná o strukturu amorfni a krystalickou, kterými jsou dány jejich vlastnosti. Uspořádané strukturní útvary lze studovat přímo mikroskopickými metodami, jakými jsou např. konfokální laserová rastrovací mikroskopie (CLSM) a polarizační optický mikroskop (POM), a nepřímo např. metodami diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) a difrakce rentgenova záření (XRD).

Na uspořádání makromolekul má u kompozitů/nanokompozitů kromě typu polymeru a zpracovatelských podmínek vliv také typ, množství, velikost, tvar a povrchová úprava plniva a/nebo výztuže. Studium krystalizačního děje navíc komplikuje fakt, že se tento skládá z procesu nukleace a samotného růstu, a výše zmíněné vlivy mohou jeden nebo oba procesy umocňovat nebo naopak inhibovat. Při studiu krystalizace je tedy důležité oddělit jednotlivé faktory a jejich vliv studovat postupně.

V této práci byl studován vliv molekulové hmotnosti polypropylénu metalocenového typu na izotermickou krystalizaci jeho nanokompozitů na DSC a in-situ pod POM. Struktura takto získaných materiálů byla studována pomocí DSC, CLSM a XRD.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Kompozity

Kompozitní materiály obecně jsou materiály, které synergicky kombinují vlastnosti materiálů používané v širokém měřítku, tedy polymerních materiálů, kovů a silikátů, s výztuží nebo plnivem. Tyto materiály většinou poskytují diskrétní hodnoty vlastností, no u kompozitů je možné správnou kombinací výchozích materiálu dosáhnout široké škály jejich vlastností (tzv. šití materiálu na míru, angl. material tailoring) [1].

Kompozit je materiál, který v sobě kombinuje alespoň dvě heterogenní fáze, přičemž jedna z těchto fází je spojitá – nazývá se matrice, a další přítomné fáze jsou v matici pokud možno, rovnoměrně rozptýleny. Druhou hlavní fází bývá často výztuž nebo plnivo různé velikosti a tvaru. Takovýto materiál má pak vlastnosti lepší než jeho jednotlivé výchozí složky. Matrice v kompozitech může být kovová (*MMC* z angl. metal matrix composites), keramická (*CMC* z angl. ceramic matrix composites) a polymerní (*PMC* z angl. polymer matrix composites).

Matrice má v kompozitech více funkcí. Jednak je to pojivo, udržující výztuž v požadovaném tvaru, dále pak zabraňuje mechanickému poškození výztuže a slouží k přenosu napětí na výztuž nebo plnivo působící vnější napětí. Přenos napětí na výztuž nebo plnivo je dosaženo vznikem vazby mezi maticí a výztuží, tedy mezifáze. Neméně důležitý je fakt, že materiálu poskytuje snadnou zpracovatelnost - technologické postupy jsou shodné s postupy pro zpracování polymerů.

Hodně rozšířené jsou kompozity s polymerní maticí. Jejich hlavní výhody jsou jejich nízká hustota, dobré mechanické vlastnosti a dle použité matrice také dobrá chemická odolnost a snadná zpracovatelnost. Dále vykazují dobrý útlum zvukových vln a prakticky nulový útlum elektromagnetických vln [1]. Výběr matrice je závislý od požadovaných vlastností výrobku, tj. výsledné pevnosti, tepelné a chemické odolnosti. Jako matrice jsou používány termoplasty i termosety. Obecně lze říci, že termosety se vyztužují vlákny (dlouhými i krátkými; pro určení délky vláken se používá tzv. aspektní poměr, což je poměr jeho délky  $L$  k průměru  $D$ ) [1] a termoplasty se plní částicemi. Na komerčním trhu jsou z *PMC* nejvíce zastoupeny termosety vyztužené skelnými vlákny. Z termoplastů je nejvíc používán polyetylén (PE), polypropylén (PP), polyamidy (PA), polymethylmetakrylát (PMMA), polykarbonát (PC) a polyvinylacetát (PVA) [2].

Mezi nejčastěji používaná plniva *PMC* patří skleněné kuličky, silika,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  a saze. Plniva se kromě zlepšení mechanických vlastností používají pro zlevnění výrobku, zvýšení odolnosti hoření a dosažení elektrické vodivosti. Pro ovlivnění mechanických vlastností se používá např. sklo, silika,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , kdy cílem je zlepšit modul pružnosti, pevnost, houževnatost, odolnost proti otěru a poškrábání. Ke zlevnění výrobku se často používá  $\text{CaCO}_3$ , který nahrazuje část dražšího polymeru bez významného zhoršení mechanických vlastností. Ke zlepšení odolnosti vůči hoření se používají plniva, která se při vysokých teplotách rozkládají a jedním z rozkladných produktů je voda, která systému odebírá teplo, nebo  $\text{CO}_2$ , který dusí plameny, např.  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Al(OH)}_3$  [3]. Elektrickou vodivost způsobují saze a různě pokovená plniva.



## 2.2 Polymerní nanokompozity

Vývoj nanokompozitů představuje novou, atraktivní cestu ke zlepšení vlastností běžných polymerů bez významné změny složení polymerního kompozitu a jeho zpracování. Důvodem je velikost nanoplňiva, která je nižší o tři řády, než mikroplňiva, a nanoplňivo bývá rozloženo uvnitř matrice stejnoměrněji. Ve srovnání s mikrometrovými plnivými obsahují nanoplňiva až miliardkrát větší množství částic ve stejném objemu. Následkem toho je, že se mnohonásobně zvětšuje plocha mezifáze mezi matricí a plnivem, což vede ke zcela jiným vlastnostem. Pro dosažení značného zlepšení vlastností stačí malé množství nanoplňiva, přičemž maximum dosahuje 10 hm. %, což stále vede k minimální změně vlastností matrice např. hustoty na rozdíl od mikroplňiva, které může dosáhnout obsahu až 50 hm. %. Tyto materiály jsou pak směsí plňiva a polymeru, což má za následek značnou změnu vlastností proti polymeru samotnému.

Rozměry nanoplňiva ale také signalizují velké úskalí spojené s jeho efektivním zapracováním do matrice, tedy homogenním rozložením. Při běžných zpracovatelských postupech jakými je extruze a vstřikování, při kterých je zpracováván granulát smíchaný s nanoplňivem, dochází ke vzniku agregátů plňiva a jeho nepřítliš homogennímu rozložení. S tím také souvisí zvláštní bezpečnostní opatření při manipulaci s nanoplňivou, které jsou nebezpečné lidskému zdraví po vdechování. Pro lepší rozložení nanoplňiva v matrici se nejsnazším řešením zdá být povrchová úprava nanoplňiva a dokonalejší homogenizace, která ale příliš neusnadňuje manipulaci nanoplňiva v provozu. V laboratořích je tento problém řešený např. metodami rozpouštění polymeru a lepší homogenizací nanoplňiva např. pomocí ultrazvuku, ale toto jsou postupy, které nejsou příliš vhodné pro velké provozy. Poslední dobou se proto zkouší zapracování nanoplňiva přímo při syntéze polymeru. Mechanismus interkalace se ukázal být vhodný pro homogennější rozložení plňiva pro určité množství určitých typů silikátů (jílu), které se ve velké míře používají v automobilovém průmyslu.

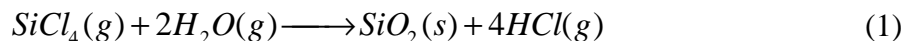
### 2.2.1 Nanokompozity PP

V dnešní době se nanokompozity využívají i v běžném životě. Příkladem toho je General Motors (GM), který má vedoucí postavení při uvádění nanokompozitů do praxe. GM uvedlo na trh první sériově vyráběné auto, jehož díl byl z nanokompozitu PP, v roce 2002. Byly to auta GM Safari a Chevrolet Astro Van. V roce 2004 byl na trh uveden Chevrolet Impala, kde boční část karoserie byla z nanokompozitu PP a nanojílu [4]. Nanokompozit PP/nanojíl, vyráběný pod značkou Forte, byl vyvinut jako náhrada za kompozit PP se skelnými vlákny. Forte, obsahující 6 hm. % nanojílu, je komerčně využíván pro výrobu opěradla sedadel u modelu aut Honda Acura 2004 TL, kde nahradil 30 hm. % skelných vláken [5].

## 2.3. Silika

Jedná se o čistý oxid křemičitý. Vyrábí se jak povrchově neupravená (pyrogenní, hydrofilní) tak upravená (hydrofobní). Pyrogenní silika se vyrábí spalováním chloridu křemičitého v kyslíkovo-vodíkovém plameni [6]. Nejde o spalování, ale o převedení chloridu křemičitého do plynné fáze (rovnice 1), ve které za vysokých teplot reaguje s vodou za vzniku

oxidu křemičitého a kyseliny chlorovodíkové. Oddělení siliky od kyseliny je jednoduché, protože kyselina zůstává v plynné fázi, zatímco silika je ve fázi pevné.

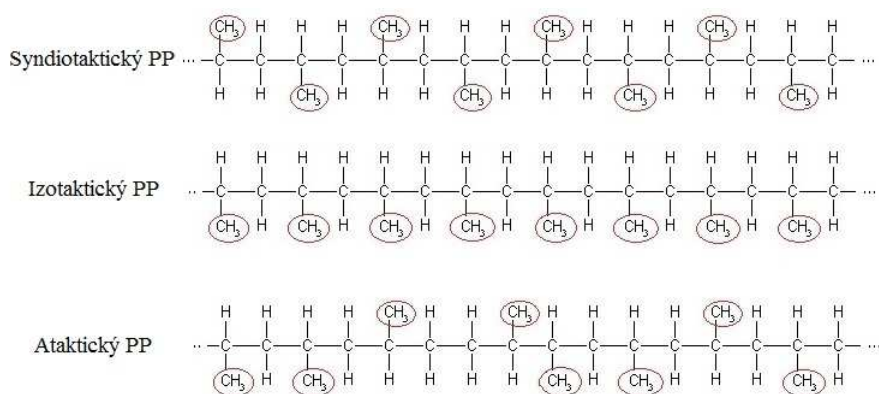


Pyrogenní silika je složena z kuliček  $\text{SiO}_2$ , které k sobě přiléhají a tvoří různé chomáčky, řetízky a aglomeráty. To souvisí s jejím využitím. Často se přidává ke kapalinám, kde tyto aglomeráty drží pohromadě slabými vodíkovými můstky a zvyšují tak viskozitu kapaliny, která může být snížena aplikací smykového napětí. Po ukončení působení napětí ale zase vzroste, protože se vodíkově můstky obnoví. Silika dělá z kapalin tixotropní směsi. Toho se využívá u kapalin, laků a nátěrů. Přídavkem siliky k práškovým materiálům se zabrání jejich spékání. Povrchově upravená silika se vyrábí z pyrogenní siliky a nejčastěji se upravuje polydimethylsiloxanem, dimethyldichlorsilanem nebo hexamethyldisilazanem. Mezi nejznámější výrobce siliky patří Evonik Industries, Cabot Corporation a Wacker Chemie AG. Žádaný materiál povrchové úpravy se rozpustí ve vhodném rozpouštědle, do kterého se následně nasype silika, promíchá se a rozpouštědlo se nechá odpařit.

## 2.4 Polypropylén

Polypropylén (PP) je semikrystalický termoplast, který díky hustotě  $0,928 \text{ g/cm}^3$  nabízí vynikající mechanické vlastnosti a je možné u něj dosáhnout vynikající povrchovou úpravu. Vyrábí se několika typy polymerací. Radikálovou nebo kationovou polymerací PP lze získat pouze rozvětvené, ataktické a nízkomolekulární produkty. Vysokomolekulární PP se od roku 1954 vyrábí koordinační polymerací na Ziegler-Nattových katalyzátorech. Tento PP má vysoký bod tání, pravidelnou strukturou a dobré mechanické vlastnostmi. Jedná se o jeden z nejvýznamnějších polymerů. Velkotonážní produkci pomohlo zefektivnění a zlevnění výroby pomocí nových typů katalyzátorů [6]. Na katalyzátorech první generace bylo možné vyrobit 3–5 kg PP na 1 g titanu obsaženého v katalyzátorech, u katalyzátorů čtvrté generace to činilo více než jednu tunu PP na 1 g titanu obsaženého v katalyzátoru. Také takticita produktů s vývojem katalyzátorů stoupala. Kvůli těmto postupům se docílilo výrazných úspor ve výrobě a odpadla nutnost čistit PP od zbytků katalyzátorů (20 % investičních nákladů) a také odpadla nutnost odstraňování ataktického podílu (16 % investičních nákladů). Pomocí novějších katalyzátorů lze řídit velikost zrn produktu, čímž odpadá nutnost jeho peletizace (20 % investičních nákladů).

Natta zdůvodnil rozdíly v mechanických vlastnostech různých polypropylenů rozdílným uspořádáním bočních methylových jednotek [6]. Stereochemickou strukturu PP lze znázornit tzv. planární formou. Konfigurace je určena chemickým vázáním merů (obr. 1), přičemž na základě odlišného prostorového uspořádání monomerních jednotek rozlišujeme makromolekulární řetězce (i) *isotaktické*, konfigurace všech prochirálních center je shodná, (ii) *syndiotaktické*, relativní konfigurace prochirálních center se pravidelně střídají a *ataktické*, kde relativní konfigurace prochirálních center je distribuovaná náhodně. PP má široké využití v mnohých oblastech, jako např. výroba vláken, filmů, obalů, použití v automobilovém průmyslu, výroba laboratorního vybavení, zdravotnických potřeb a potřeb pro domácnost.



**Obr. 1:** Stereochemická struktura PP

Kromě Ziegler-Nattových katalyzátorů se v současné době k výrobě PP a polyolefinů používají také katalyzátory metallocenové. Jedná se o katalyzátory, které generují pouze jeden typ aktivního centra a tím je umožněna přesná kontrola délky a složení řetězců ve srovnání s Ziegler-Nattovými katalyzátory, na kterých je při jednom výrobním procesu vyrobeno několik typů řetězců (obr. 2, [7]). Finálním produktem jsou polyolefiny s úzkou distribucí molekulových hmotností, vysokou krystalizační rychlostí a výslednou malou velikostí krystalitů a tím unikátními vlastnostmi.

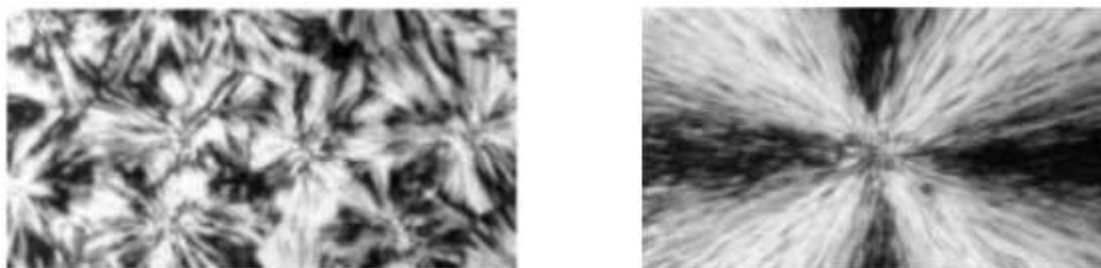


**Obr. 2:** Distribuce mol. hmotností polyolefinů vyrobených na Metalocenovém (vlevo) a Ziegler-Nattovém katalyzátoru

Největším světovým výrobcem PP a vedoucím dodavatelem PE a pokročilých polyolefinů je firma Basell, která také vede rozvoj a patentování nových typů PP a PE. Je také významným výrobcem PP metallocenového typu (mPP) především pro zpracování vstřikováním a pro textilní průmysl pod obchodním názvem „Metocene“.

Metocenové PP určené pro vstřikování vykazují výbornou transparentnost, nízký stupeň smrštění a deformace, skvěle vyvážené mechanické vlastnosti a výbornou snášenlivost pro vnitřní orgány, což vede k aplikacím ve zdravotnictví. Pro textilní aplikace vykazují mPP vysokou stabilitu při zvláknování, zvýšenou houževnatost tkanin i jejich rovnoměrnost.

Jeden typ řetězců s úzkou distribucí mol. hmotností umožňuje výbornou kontrolu nadmolekulární struktury. Homogenní distribuce malých krystalitů (obr. 3) ve vstřikovaných dílech je důvodem jejich vysoké transparentnosti a přitom jsou díly dostatečně tuhé. Metalocenový katalyzátor také umožňuje výrobu mPP v širokém rozsahu indexů toků bez nutnosti peroxidické degradace. Bez problému se podařilo vyrobit mPP s indexem toku 3000 g/10 min a vyšším bez nutnosti při syntéze v reaktoru užít peroxid [7].



**Obr. 3:** Velikost sférolitů vzniklých v mPP a PP vyrobeném na Ziegler-Nattově katalyzátoru [7]

Klíčovými vlastnostmi Metocenových PP je vysoká tuhost, transparentnost lepší než u náhodných PP kopolymerů, vysoký lesk, snadná zpracovatelnost díky vysoké tekutosti, snížené smrštění při lisování, chemická odolnost, nízká hustota, snížená odolnost ke korozi pod napětím v okolním prostředí atd. Vyvinuté byly také mPP typy se zvýšenou odolností proti rázu za nízkých teplot s tuhostí od středně měkké po vysoce tuhé a s dostatečnou transparentností.

Vstřikované produkty z Metocenových PP se v mnoha odvětvích používají především jako obaly. V potravinářském průmyslu jsou to pohárky na pití běžné i s úpravou proti roztržení pro použití v letadlech, obaly pro sýry, koření a saláty, jednorázové obaly na moučníky, boxy na zákusky, víčka na obaly pro jogurty a rosoly, obaly na sušené ovoce, transparentní víčka a uzávěry, vyfukované průhledné láhve. V informačních technologiích obaly na jednotlivá CD-ROM, obaly VHS kazet, DVD, ZIP a magnetických zálohovacích médií, v domácnosti jsou to nejrůznější průhledné obaly, části ledniček, boxy na nářadí a drobnosti jako jsou hřebíky, pořadače, zásobníky na vlhčené ubrousky, salátové misky, ale také držáky kartáčků na zuby, věšáky a další. Z mPP se vyrábí také drobné laboratorní pomůcky, jako Petriho misky, pipety, držáky pipet, obaly pro medicínské nářadí atd.

#### 2.4.1 Nadmolekulární struktura polypropylénu

Polypropylén je semikrystalický polymer. V praxi se nejvíce využívá izotaktický PP (iPP), který je z morfologického hlediska velmi zajímavý, protože vytváří velké množství struktur, což se v konečném důsledku projeví na vlastnostech. Nadmolekulární strukturu semikrystalických polymerů lze nahlížet ze tří základních rovin: (i) *krystalická* (ii) *sférolitická* a (iii) *lamelární*. První hledisko zahrnuje podíl krystalické fáze a krystalografickou strukturu, druhé posuzuje základní útvar skládaných lamel a třetí osvětluje různé typy skládaných útvarů a to sférolitů.

Sférolit je centrálně symetrický strukturální útvar dosahující průměr cca 0,1–1 mm rostoucí ze zárodku. Počet zárodků, rychlost jejich vzniku a jejich struktura, je řídící děj pro nadmolekulární strukturu polymeru a jeho vlastnosti.

Krystalografickou strukturu je možné studovat pomocí XRD (široko- i malo-úhlového rozptylu rentgenova záření) a DSC, množství krystalické fáze lze určit pomocí XRD, DSC i FTIR (infračervená spektroskopie Fourierova záření), morfologii sférolitů lze studovat pomocí mikroskopických technik jako je POM, ale také CLSM, a lamelární strukturu pomocí SEM (rastrovací elektronová mikroskopie), TEM (transmisní elektronová mikroskopie) a AFM (mikroskopie atomárních sil).

Krystalická struktura PP byla pozorována ve čtyřech krystalografických modifikacích. Jejich souhrn je uveden v tabulce 1 [8]. Nejčastěji se PP vyskytuje v monoklinické modifikaci zvané „ $\alpha$ “, pro ni je charakteristický tangenciální růst lamel. Struktura hexagonální, „ $\beta$ “, vzniká při nízké krystalizační teplotě, rychlém chlazení nebo v přítomnosti nukleačních činidel. Struktura  $\gamma$  vzniká především za vysokých tlaků, u materiálů s nízkou molekulovou hmotností nebo použitím metalocénových katalyzátorů. Struktura  $\gamma$  fáze je ortorombická a může se skládat do struktury „pěří“, obr. 4.

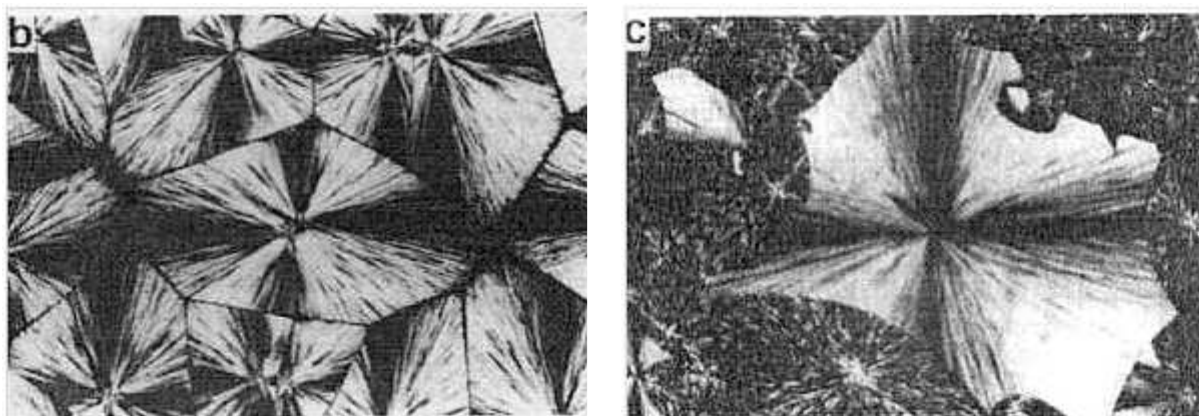


**Obr. 4:** Permanganicky odleptaná struktura (30 min) lamel iPP skládaných do struktury „pěří“ (angl. feather-like structure) vzniklých při izotermické krystalizaci při 203 °C a tlaku 200 MPa [11]

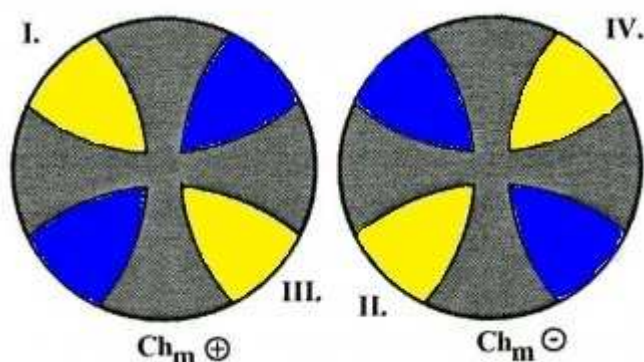
Pomocí POM byly rozlišeny čtyři typy sférolitů PP označené I-IV [8, 9], které vykazují Maltézský kříž, jak je to patrné u snímků  $\alpha$ -PP a  $\beta$ -PP na obr. 5, kde jsou zobrazené sférolity typu II a III. Jejich vztah ke krystalografické modifikaci je uvedený v tabulce 2. Většina komerčních PP nevykazuje jeden typ sférolitů, ale smíšené typy, kde není Maltézský kříž. Jejich vznik závisí na podmínkách krystalizace, molekulové hmotnosti PP, aditivech atd. Mimo smíšený typ sférolitů definovaný Nortonem a Kellerem [8] byly pro iPP v práci [9] definované další čtyři typy sférolitů: pseudo-negativní, pseudo-pozitivní, nově-smíšený a s tvarem květiny. Sférolity typu I a II a samozřejmě typ smíšený včetně odlišení struktury  $\beta$  je možné velmi snadno odlišit s použitím sádrovcové zpožďovací destičky, kdy jsou jednotlivá ramena Maltézského kříže zbarvená žlutě a modře v přesném pořadí (typ I, II) jak je to znázorněné na obr. 6 [10] nebo náhodně pro smíšený typ sférolitů. Struktura  $\beta$  vykazuje vysoký stupeň dvojlohu a od  $\alpha$  se nápadně liší. Z mineralogického hlediska patří sférolity do skupiny jednoosých krystalů a zpožďovací destičkou se určuje optický charakter daný dvojlohem (tabulka 3).

**Tabulka 2:** Krystalografické modifikace PP [11]

Krystalografická struktura PP	Název	Poznámka
Monoklinická	$\alpha$	Nejčastěji se vyskytující
Hexagonální	$\beta$	Příležitostně v malém množství
Ortorombická	$\gamma$	Vznik za vysokého tlaku a pro PP s nízkou molekulovou hmotností
Triklinická	$\delta$	V PP s velkým podílem amorfní fáze



**Obr. 5:** Sfěrolity iPP; b) typ II (struktura  $\alpha$ ), b) vpravo typ III (struktura  $\beta$ ); POM [8, 12]



**Obr. 6:** Charakteristické zbarvení sfěrolitů za použití sádrovcové destičky [10]

Tabulka 3: Typů sfěrolitů PP, teplotní podmínky jejich vzniku a charakter jejich dvojlomu [8, 13]

Typ sfěrolitu PP	Struktura	Dvojlom	Isotermní teplota krystalizace [°C]
I	$\alpha$	Pozitivní	< 134
Smíšený	$\alpha$	Pozitivní/negativní	134–138
II	$\alpha$	Negativní	> 138
III	$\beta$	Negativní	<122
IV	$\beta$	Negativní	132–136

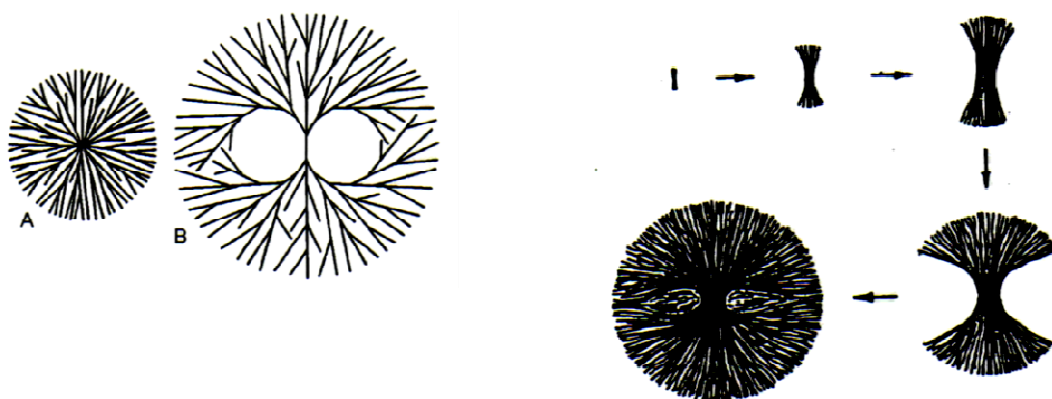
## 2.5 Krystalizace polymerů

Krystalizace polymerů je děj, při kterém se makromolekuly (MM) skládají do uspořádaných (krystalických) útvarů. Nejčastějším krystalickým útvarem jsou sfěrolity, vznikající při krystalizaci z taveniny nebo koncentrovaného roztoku. Růst sfěrolitů je v počátečních stádiích závislý přednostně na tom, jak vzniká jeho zárodek (monokrystal). Struktura zárodků, jejich počet a rychlost jejich vzniku a růstu řídí nadmolekulární strukturu a tím i vlastnosti polymerů. Nejdůležitější proměnnou v celém procesu je teplota krystalizace a rychlost chlazení popř. podchlazení [11].



Rozlišuje se *krystalizace izotermní* (za konstantní teploty) a *neizotermní* (při chlazení). Izotermně vzniklý zárodek má srovnatelné rozměry ve všech směrech a hned od počátku roste ve všech směrech rovnoměrně. Vzniká tak radiální kulový sférolit (obr. 7), [8, 14], při jehož růstu dochází k větvení nebo ohybu lamel (popř. obojí) a tak se prostor rovnoměrně zaplní. K větvení lamel dochází pod úhlem charakteristickým pro každý polymer. Konečná velikost sférolitů je nepřímo úměrná koncentraci zárodků. Při malých podchlazeních (krystalizační teplota je vysoká a blízká teplotě tání) dochází k pomalému růstu malého množství dokonalých sférolitů, dosahujících velkých rozměrů.

Naproti tomu zárodek vzniklý za neizotermní teploty preferuje růst lamel ve směru jeho délky, větví se a vytváří snopec, který dále roste, rozšiřuje se, až dojde k jeho uzavření. Růst dále pokračuje rovnoměrně ve všech směrech. Vzniká sférolit s chomáčkovitou strukturou nazývanou dendritický sférolit nebo dendrit (obr. 7, [8, 14]).



**Obr. 7:** Schéma radiálního (vlevo) a dendritického růstu sférolitu

Při izotermní krystalizaci se rozlišují dva typy mechanismů nukleace: termální a atermální. *Termální nukleace* (homogenní, náhodná) znamená, že po ochlazení taveniny na teplotu krystalizace se po určité době vytvoří určitý počet zárodků, který však není konečný a s časem dále náhodně roste. Při *atermální nukleaci* (heterogenní, předeterminovaná) dochází ke vzniku určitého počtu zárodků, který se dále s časem nemění. Doba, po níž zárodky vzniknou a také jejich koncentrace u obou mechanismů závisí od krystalizační teploty, popř. od přítomnosti nukleačních činidel. Jen zřídka se uplatňuje jen jeden z těchto mechanismů, obvykle dochází k jejich vzájemnému působení [14].

Za izotermních podmínek roste poloměr sférolitu s časem lineárně, rychlost růstu je tedy konstantní. Toto neplatí, je-li viskozita taveniny či roztoku nízká, nebo když je difúzní přísun krystalizujícího materiálu stericky omezený. Závislost rychlosti růstu sférolitu na teplotě vykazuje *zvonovou křivku*, jejíž maximum leží přibližně uprostřed mezi teplotou skelného přechodu ( $T_g$ ) a rovnovážnou teplotou tání. Zvonová křivka krystalizace izotaktického polystyrenu (iPS) a jeho směsi s 15 a 30 % ataktického polystyrenu (aPS) je uvedena na obr. 8.

Při růstu sférolitů se uplatňují dva základní mechanismy: (i) podchlazení, jakožto hnací termodynamická síla krystalizace a (ii) difúze krystalizujícího materiálu k rostoucímu povrchu sférolitů. Sférolity mohou vznikat jak na heterogenních zárodcích (částice plniva, vlákna, nukleační činidla, ale také nečistoty, které nejsou v polymeru žádoucí), tak na zárodcích homogenních (samotný polymer). V případě homogenní nukleace je krystalizace iniciována snadněji delšími řetězci. Přidáním heterogenních nukleačních činidel je možné snížit velikost sférolitů a tím modifikovat mechanické vlastnosti polymerů. Výsledná velikost sférolitu je daná vzájemnou vzdáleností zárodků a tato je daná koncentrací zárodků a poměrem rychlosti nukleace a růstu. Je-li nukleace pomalá vzhledem k růstu, vzniká malé množství velkých sférolitů, naproti tomu rychlá nukleace vede ke vzniku velkého množství malých a nevyvinutých sférolitů [14].

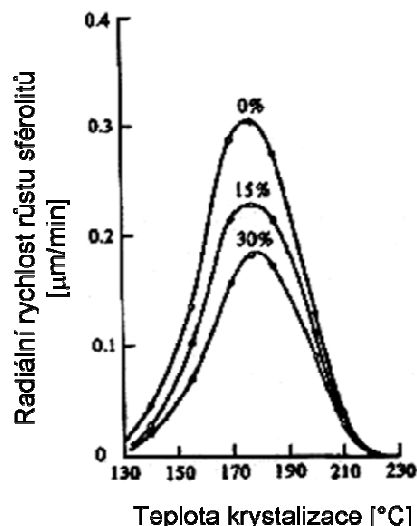
Kinetika krystalizace se běžně vyhodnocuje buď z nárůstu krystalického podílu v průběhu krystalizace nebo z měření průměru rostoucích sférolitů. V prvním případě se proces růstu studuje pomocí diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC), v druhém případě in-situ zaznamenáváním růstu pod POM.

Nárůst krystalického podílu v průběhu krystalizace je možné popsat růstovým zákonem, který předpokládá růst uspořádaných útvarů ze zárodků a to až do vzájemného spojení krystalitů [14]. Rovnice, která popisuje tento děj, se nazývá Avramiho rovnice (2).

$$1 - \alpha(t) = \exp(-kt^n) \quad (2),$$

kde  $t$  je čas od začátku krystalizace,  $\alpha(t)$  je objemový podíl zkrystalizované fáze v čase  $t$ ,  $k$  je konstanta pro danou teplotu krystalizace. Koeficienty závisí na mechanismu nukleace a růstu. Avramiho exponent  $n$  závisí na typu krystalizace a měl by nabývat celočíselných nebo poločíselných hodnot, jak je uvedené v tabulce 4, podle toho, zda mechanismem určující rychlost krystalizace v objemu nebo tenké vrstvě je ulpívání na povrchu krystalu (mezifáze) nebo transport krystalizující látky ke krystalu (difuze). Při analýze Avramiho rovnice je nezbytné povšimnout si při růstu mechanismu nukleace. Avramiho rovnice navíc předpokládá, že je materiál po ukončení krystalizace 100% krystalický, což u polymerních systémů není nikdy splněno. Určité korekce je možné dosáhnout po zavedení indukčního času krystalizace, tedy doby, za kterou se vytvoří stabilní a rostoucí krystalický zárodek. Indukční čas je ale třeba stanovit nezávislým experimentem.

Sférolitická krystalizace vždy probíhá ve dvou stádiích: (i) primární, která je charakterizována radiálním růstem a (ii) sekundární, která probíhá zpožděně za primární růstovou frontou a způsobuje zvětšování krystalitů a zdokonalení krystalických útvarů. Je třeba si uvědomit, že krystalizace začíná podchlazením pod  $T_m$  a závisí na míře podchlazení. Tak jako každý růstový zákon, i krystalizace polymerů sestává ze tří základních fází a to náběhu, rychlého růstu a nasycení. Jako hrubá, ale rychlá charakteristika rychlosti



**Obr. 8:** Zvonové křivky rychlosti růstu sférolitů iPS (0 %) a jeho směsí s aPS (15 a 30 %) [14]



krystalizace užívaná hodně v průmyslu je poločas krystalizace ( $t_{1/2}$ ), definovaný jako čas, za který je dosaženo poloviny krystalického podílu z maximálně dosažitelné hodnoty. Závisí především na teplotním režimu chlazení taveniny.

**Tabulka 4:** Teoretické hodnoty Avramiho parametrů pro krystalizaci, kdy řídicím mechanismem je vlastnost povrchu krystalu [14]

Typ krystalizace	Mechanismus nukleace	Avramiho koeficienty	
		k	n
Trojrozměrná	Termální	$2/3\pi g^3 l$	4
	Atermální	$4/3\pi g^3 L$	3
Dvourozměrná	Termální	$\pi/3 g^2 l d$	3
	Atermální	$\pi g^2 L d$	2
Jednorozměrná	Termální	$\pi/4 g l d^2$	2
	Atermální	$1/2\pi 4 g L d^2$	1

$g$  je rychlost růstu krystalitu (konstantní),  $l$  lineární nárůst počtu zárodků při termální nukleaci,  $L$  označuje počet zárodků vzniklých při atermální nukleaci,  $d$  konstantní tloušťka krystalitu pro dvourozměrný systém a konstantní poloměr tyčky krystalického útvaru pro jednorozměrný systém

## 2.6 Charakterizační metody

### 2.6.1 Charakterizace nadmolekulární struktury polymerů

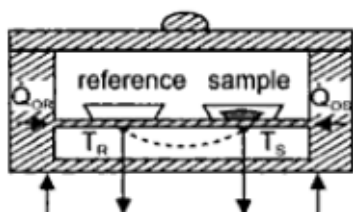
#### 2.6.1.1 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Diferenční kompenzační kalorimetrie je termo-analytická metoda, při které se měří změna tepelné energie na základě rozdílu příkonů (energie dodaná za jednotku času) potřebných na ohřev vzorku a referenční látky v závislosti na teplotě nebo času. Kalorimetrie je metoda k určení množství tepla absorbovaného nebo uvolněného vzorkem při fyzikální nebo chemické změně. Měření pevných látek, popřípadě kapalin, se provádí pod inertní atmosférou při konstantní rychlosti ohřevu popřípadě chlazení. Jedná se o entalpické změny, které jsou buď exotermní (dochází k uvolnění tepla) nebo endotermní (dochází k absorpci tepla). Patří mezi ně fázové přechody, reakce v tuhé fázi, v tavenině atd. Souhrn nejdůležitějších (nejčastějších) dějů je uveden v tabulce 5.

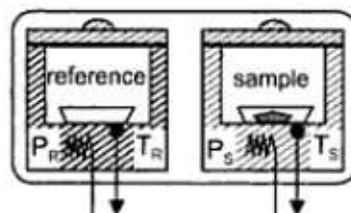
Měření se provádí na přístroji zvaném kalorimetr. Existují dva typy kalorimetrů, kalorimetr s tepelným tokem a kalorimetr s kompenzací výkonu.

DSC kalorimetr s tepelným tokem (angl. heat-flux DSC) měří přímo tepelný tok. Vzorek a referenční materiál jsou umístěny každý ve své cele. Celý systém je udržován ve stavu teplotní nuly ( $DT = 0$ ), což znamená, že rozdíl teplot mezi vzorkem a referenčním materiálem se vyrovnává energeticky, tedy zvýšením nebo snížením příkonu (dodáním nebo odebráním energie). Tento kalorimetr je vhodný pro rychlé reakce. Schéma kalorimetru je na obr. 9.

DSC kalorimetr s kompenzací výkonu (angl. power-compensation DSC) měří teplotu vzorku a referenčního materiálu, které jsou oba umístěné v jedné cele. Teplota je měřena platinovými odporovými teploměry. Tepelný tok se počítá z rozdílu teplot. Schéma kalorimetru s kompenzací výkonu je na obr. 10.



Obr. 9: Schéma DSC s tepelným tokem [15]



Obr. 10: Schéma DSC s kompenzací výkonu [15]

**Tabulka 5:** Fyzikální a chemické příčiny vzniku píku během DSC měření [16]

Fyzikální příčiny			Chemický příčiny		
	Endotermní	Exotermní		Endotermní	Exotermní
Tání	•		Chemisorpce		•
Krystalizace		•	Desolvatace	•	
Vypařování	•		Dehydratace	•	
Sublimace	•		Degradace	•	•
Adsorpce		•	Oxidační degradace		•
Absorpce	•		Redoxní reakce	•	•
Desorpce	•		Reakce v pevné fázi	•	•
Curie přechodová teplota	•		Hoření		•
Přechod kapalina-krystal	•		Polymerace		•
Skelný přechod	Žádný pík, jenom posun		Vytvrzování, síťování		•

Uplatnění metody DSC v oblasti polymeru je velmi široké. Pomocí DSC analýzy lze stanovit teplotu tání, teplotu krystalizace, teplotu skelného přechodu, měrnou tepelnou kapacitu, dále lze určit tepelnou historii vzorku a stupeň krystalinity.

Tvar, velikost a množství krystalických oblastí (krystalitů) velmi ovlivňuje vlastnosti polymerů, jakými je teplotní stabilita, pevnost nebo rázové a deformační chování. O tvaru a velikosti krystalitů do jisté míry vypovídá tvar endotermické DSC křivky. Z teploty tání je možné určit krystalografickou modifikaci, ale také posoudit míru chemické degradace. Teplota krystalizace zase odráží nukleační aktivitu plniva stejně tak jako přítomnost nízkomolekulárních řetězců.

Množství krystalické fáze kvantifikuje stupeň krystalinity ( $w_c$ ) který se určuje metodou DSC z měření tepla tání polymeru podle rovnice (3). Jedná se o velmi přesnou hodnotu, protože odezva je pouze od tavení krystalické fáze na rozdíl od XRD, kde je výsledek ovlivněn správným odečtem odezvy amorfni fáze a odezvou od mezifáze vyskytující se mezi komponentami krystalickými a amorfními. Stupeň krystalinity získaný na XRD je tak mnohem vyšší.

Krystalický podíl v jednotlivých polymerech je spolu  $T_m$  a  $T_g$  (tabulka 6, [14, 15]) dán především strukturou řetězců, které určují schopnost uspořádávání se.

$$w_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 [\%], \quad (3)$$

kde  $\Delta H_m$  je entalpie tání změřeného polymeru a  $\Delta H_m^0$  je entalpie tání 100% krystalického polymeru. Při různých teplotách krystalizace se připraví vzorky polymerů o různém stupni krystalinity a změří se  $T_m$  a teplo tání. Extrapolací ( $T_m = T_c$ ) se určí rovnovážná teplota tání a teplo 100% krystalického polymeru.

**Tabulka 6:** Charakteristické hodnoty krystalizace,  $T_m$  a  $T_g$  pro vybrané polymery spolu s příslušnou krystalografickou soustavou [12]

Polymer	$w_c$ [%]	$T_m$ [°C]	$T_g$ [°C]	Krystal. soustava	struktura
Polyamid (PA6)	35–45	238	78	monoklinická	
Polyamid (PA66)	35–45	264	90	triklinická	
Polyoxymethylén (POM)	70–80			trigonální	
Polyethyléntereftalát (PET)	30–40	255	80	triklinická	
Polybutyléntereftalán (PBT)	40–50			monoklinická	
Polytetrafluorethylen (PTFE)	60–80			hexagonální	
Izotaktický PP	70–80			monoklinická	$\alpha$ -forma
				hexagonální	$\beta$ -forma
				ortorombická	$\gamma$ -forma
Ataktický PP	50–60	170	20		
Vysokotlaký PE (LDPE)	45–55			ortorombická	
Nízkotlaký PE (HDPE)	70–80	135	-125	ortorombická	metastabilní fáze
				monoklinická	pro vysoký tlak
				hexagonální	

#### 2.6.1.2 Polarizační optická mikroskopie

Optická (světelná) mikroskopie je nejstarší a nejjednodušší metoda pro přímé pozorování mikrosvěta. Běžně umožňuje pozorovat objekty a struktury do tisícinásobného zvětšení bez speciálních úprav mikroskopu. K pozorování využívá viditelné světlo a soustavu čoček vestavěných do mikroskopu. Konkrétní vzhled zobrazených objektů závisí na použité technice, dnes běžně spojené s digitalizací a počítačovým zpracováním. Pozorovat lze vzorky suché i objekty v roztoku, technicky dobře proveditelné je pozorování za zvýšené a snížené teploty. Nejčastěji jsou objekty pozorovány ve světlém poli v přímém uspořádání mikroskopu s osvitom zdola, což vyžaduje tenké vzorky propustné pro dané světlo.

Polarizační optický mikroskop je vybaven dvěma polarizačními filtry. Jeden z nich je polarizátor a druhý analyzátor. Tyto slouží k pozorování dvojlomných útvarů, mezi které patří také sférolity (kapitola 2.4.1) krystalických materiálů, orientovaných struktur, rozhraní mezi útvary o různých indexech lomu atd. [13]. Za použití vyhřívaného stolku je možné sledovat kinetiku krystalizace semikrystalických polymerů.

### 2.6.1.3 Konfokální laserová rastrovací mikroskopie

Konfokální laserová rastrovací mikroskopie je optická kombinovaná zobrazovací technika, kdy se k zobrazení povrchu objektu využívá optické soustavy čoček a bodového rastru laserového monochromatického paprsku. Jedná se o techniku, která „přemostňuje“ optickou a elektronovou rastrovací mikroskopii pro vynikající rozlišení, výborný kontrast a velký rozsah zvětšení bez nutnosti speciální úpravy vzorku. Díky bodovému rastrování a konfokálnímu principu je dosaženo 3D (trojrozměrné) zobrazení povrchu.

Laser rastruje (řádkuje) nejčastěji v ose X-Y, u jednoduchých typů v ose X a u mikroskopů určených pro biologii v ose X-Y-Z. Rastrování lze také dosáhnout přesným pohybem stolku, na kterém leží pozorovaný vzorek. Pozorování je prováděno za pokojové teploty a atmosférického tlaku.

### 2.6.1.4 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je základní metodou k určování krystalické struktury pevných látek. Každá krystalická látka má svůj charakteristický difraktogram, podle kterého je možné ji identifikovat. Tato metoda je založená na interakci rentgenového záření s elektrony atomů spočívající v pružném (bezfotonovém) rozptylu. Díky pravidelnému periodickému uspořádání atomů v krystalické fázi dochází po rozptylu a následné interferenci rentgenového záření ke vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha, intenzita a tvar závisí na druhu atomů a dokonalosti jejich uspořádání v 3D prostoru. Tento děj se řídí podle Braggova zákona:

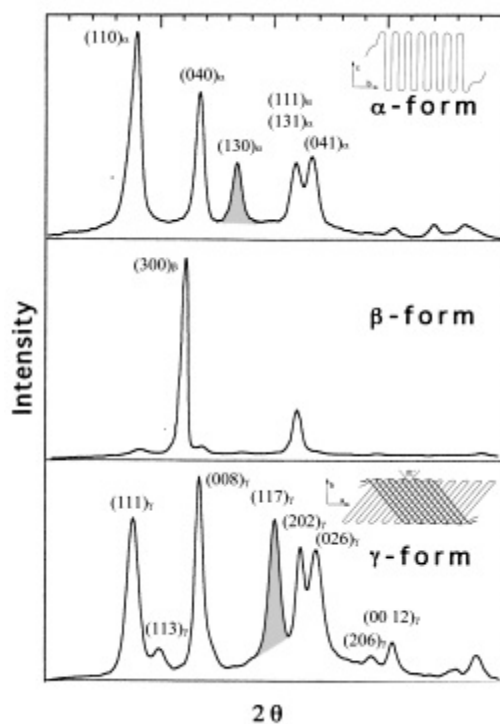
$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (4)$$

kde  $d$  je mezirovinná vzdálenost,  $\theta$  je úhel dopadu rentgenového svazku,  $n$  je celé číslo charakteristické pro řád difrakce (většinou se využívá 1. řád) a  $\lambda$  je vlnová délka rentgenového záření vycházejícího z rentgenky. Studium získaného difrakčního obrazce pak umožňuje zpětně přiřadit krystalické složení vzorku a jeho mikrostrukturu. Výstupem z měření XRD je záznam intenzity difrakce na úhlu  $2\theta$ , což je úhel mezi dopadem a odrazem rentgenova záření. Krystalografické roviny opakující se v rámci krystalické struktury jsou indexovány jako (hkl) roviny difrakce a závisí na typu elementární buňky.

Již v kapitole 2.4.1 bylo zmíněno, že i dlouhé makromolekulární řetězce se pravidelně uspořádávají a vykazují tak strukturní analogii s atomárními krystalickými útvary. Typ krystalografické struktury je pro vybrané polymery uvedený v tabulce 6. Už bylo zmíněno, že PP řetězce se uspořádávají do tří krystalografických struktur. Jejich difraktogramy jsou uvedené na obr. 11 spolu s typem difrakce (hkl). Základní pozice těchto difrakcí jsou uvedené v tabulce 7. Z tabulky 7 i z obr. 11 je zřejmé, že jednotlivé struktury PP od sebe lze pro účely identifikace snadno odlišit a to díky difrakcím na rovinách  $(130)_\alpha$ ,  $(300)_\beta$  a  $(117)_\gamma$ , jejichž úhel  $2\theta$  náleží pouze jim. Plocha těchto pásů je po odečtení amorfního pozadí („halo“) používána pro výpočet krystalického podílu jednotlivých struktur, pokud se tyto vyskytují vedle sebe.

**Tabulka 7:** Nejintenzivnější difrakční pozice XRD maxim pro krystalografické roviny PP pro strukturu  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$ [18]

$(hkl)_\alpha$	$2\theta$ ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ )	$(hkl)_\beta$	$2\theta$ ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ )	$(hkl)_\gamma$	$2\theta$ ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ )
(110)	14,188	(300)	16,0*	(111)	13,825
(040)	17,054			(113)	15,029
(130)	18,646			(008)	16,714
(111)	21,365	(301)	21,0*	(117)	20,073
(131)/(041)	21,878			(202)	21,187
				(026)	21,874
(150)/(060)	25,702			(206)	24,299
(200)	27,254			(00 12)	25,208
(220)	28,598			(224)	28,774



**Obr. 11:** XRD difraktogramy všech tří fází PP; šedě jsou vyznačené charakteristické pásy fáze  $\alpha$  a  $\gamma$ [19]

## 2.6.2 Určení obsahu plniva/výztuže kompozitních materiálů

### *Termogravimetrická analýza*

Termogravimetrie (TGA) je obor termální analýzy, který zkoumá změnu hmotnosti vzorku jako funkci teploty ve snímacím módu nebo jako funkci času v izotermickém módu. Při měření TGA je možno postihnout procesy zahrnující desorpci, absorpci, sublimaci, vypařování, oxidaci, redukci a rozklad. Měření je prováděno v definované atmosféře, nejčastěji inertní dusíkové, s cílem získat informaci o teplotě a druhu rozkladných procesů, popřípadě v oxidační atmosféře vzduchu či kyslíku s cílem určit profil hoření. Vzhledem k tomu, že hmotnost vzorku je v každém okamžiku možno přímo vyhodnotit, jedná se o kvantitativní analytickou metodu. Plynné produkty vyvíjející se během procesu analýzy jsou bohatým zdrojem informací a tyto plyny jsou snadno analyzovatelné připojením vhodného přístroje k TGA aparatuře, např. FTIR nebo MS (hmotnostní spektrometr). V případě kompozitních polymerních materiálů je TGA s výhodou využíváno k určení obsahu plniva, protože toto se buď nerozkládá ( $\text{SiO}_2$ ), nebo se nerozkládá v inertní atmosféře (saze) nebo je teplota rozkladu odlišná od polymerní matrice ( $\text{CaCO}_3$ ).

### 3. Experimentální část

#### 3.1. Materiál

Testovaným materiálem byly nanokompozity polypropylénu metalocénového typu (mPP) s povrchově upravenou a neupravenou silikou.

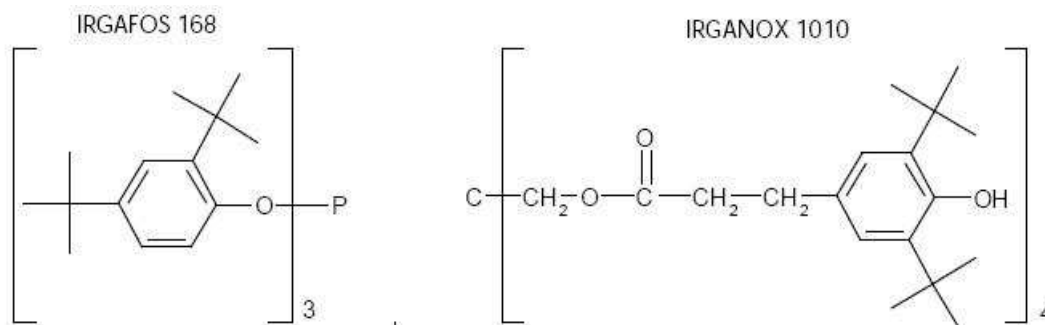
Matricí testovaných nanokompozitů byly dva homopolymery mPP syntetizované v kapalném propenu na metalocenovém katalyzátoru s rozdílnou molekulovou hmotností, označené písmenem C a E, jak je uvedené v tabulce 8. Homopolymery byly syntetizovány na Polymerním institutu Brno, kde byla také proměřena molekulová hmotnost, a byly dodány ve formě nestabilizovaného reaktorového prášku.

Pro přípravu nanokompozitů byla použita silika bez povrchové úpravy Aerosil 200 od firmy Evonik Industries, v diplomové práci označená zkratkou A200. Druhým použitým typem siliky byla povrchově upravená hydrofobní silika HDK H18 od firmy Wacker (zkratka HDK). Povrch siliky byl upravený polydimethylsiloxanem. Oba typy siliky byly dávkovány v objemovém množství 1 a 2 %.

Oba typy mPP byly pro následné studium, především izotermickou krystalizaci, stabilizovány proti vzdušné oxidaci práškovým stabilizátorem Irganox B225 (Ciba). Tento stabilizátor je směsí dvou aktivních složek, Irgafos 168 a Irganox 1010, v poměru 1:1. Strukturní vzorce obou látek je uvedený na obr. 12. Výrobce je doporučeno dávkovat 0,1–0,5 hm. %, což bylo dodrženo navážením 0,35 hm. %.

**Tabulka č. 8:** Čas a výtěžek polymerace mPP spolu s molekulovými charakteristikami

Matrice	Polymerační čas [min]	m [g]	MFR 21 N [g/10 min]	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
C	240	128	0,36	<b>229 050</b>	653 250	1 243 500	<b>2,86</b>
E	120	147	345,2	<b>29 395</b>	118 950	414 100	<b>4,00</b>



**Obr. 12:** Strukturní vzorce aktivních látek stabilizátoru Irganox B225 (Ciba)

### 3.2. Příprava nanokompozitů

Pro přípravu nanokompozitů bylo nejdříve nutné co nejlépe vysušit siliku. Silika byla sušená v sušárně BMT Venticell 111 s cirkulací vzduchu za atmosférického tlaku při teplotě 120 °C po dobu 24 h. Následně byla přemístěna do vakuové sušárny BMT Vakucell 55 a za tlaku 0,05 bar a při teplotě 120 °C dosušena po dobu 24 h. Po vychladnutí byla silika ihned zapracována do mPP, aby nedošlo k opětovnému zvlhnutí siliky.

Stabilizace obou typu mPP byla provedena na laboratorním dvoušnekovém extrudéru Zamak Merchantor rozehrátého na teplotu 200 °C po homogenizaci mPP se stabilizátorem promícháním. Nanokompozity byly připravené v jednom kroku při stabilizaci matric, tedy mPP byl promíchán se stabilizátorem i příslušným množstvím a typem siliky. Výstupem z extrudéru byla struna, která byla zpracována lisováním na tenké filmy tloušťky cca 1 mm (obr. 13) na lisu Fontijne Press LabEcon 300 při teplotě 220 °C s přitlačnou silou 300 kN po dobu 1 min a následným zchlazením na 25 °C. Z důvodu technických problémů při extruzi a z důvodu malého množství mPP typu E se nepodařilo zpracovat samotnou matrici, jen nanokompozity E.

Aby se nemusely jednotlivé typy nanokompozitů stále opisovat slovně, byly zavedené zkratky označující jednotlivé typy připravených a studovaných materiálů, které jsou dále uváděné v celé práci. Jejich seznam je uvedený v tabulkách 9a a 9b.



**Obr. 13:** Tenký film nanokompozitu C-1HDK



**Tabulka 9a:** Zkratky pro studované materiály

celý název	zkratka pro		zkratka pro
	zkratka	nanokompozit matrice C	nanokompozit matrice E
matrice C	C-cisty	-	-
matrice E	E	-	-
Silika 1 obj. % Aerosil 200	1A200	C-1A200	E-1A200
Silika 2 obj. % Aerosil 200	2A200	C-2A200	E-2A200
Silika 1 obj. % HDK H18	1HDK	C-1HDK	E-1HDK
Silika 2 obj. % HDK H18	2HDK	C-2HDK	E-2HDK

**Tabulka 9b:** Zkratky pro studované materiály v kombinaci s charakterizačními metodami

Charakterizační metody							
	XRD	XRD + T <sub>ik</sub>	DSC	DSC + T <sub>ik</sub>	DSC nezakrytá pánvička	TGA	leptání
C-cisty	C	C-T <sub>ik</sub>	C-cisty	C-cisty-T <sub>ik</sub>	C-cisty-bv	C-cisty	-
C-1A200	C-1A	C-1A-T <sub>ik</sub>	C-1A200	C-1A200-T <sub>ik</sub>	C-1A200-bv	C-1A200	C-1A200-lept
C-2A200	C-2A	C-2A-T <sub>ik</sub>	C-2A200	C-2A200-T <sub>ik</sub>	C-2A200-bv	C-2A200	-
C-1HDK	C-1H	C-1H-T <sub>ik</sub>	C-1HDK	C-1HDK-T <sub>ik</sub>	C-1HDK-bv	C-1HDK	C-1HDK-lept
C-2HDK	C-2H	C-2H-T <sub>ik</sub>	C-2HDK	C-2HDK-T <sub>ik</sub>	C-2HDK-bv	C-2HDK	-
E-1A200	E-1A	E-1A-T <sub>ik</sub>	E-1A200	E-1A200-T <sub>ik</sub>	E-1A200-bv	E-1A200	E-1A200-lept
E-2A200	E-2A	E-2A-T <sub>ik</sub>	E-2A200	E-2A200-T <sub>ik</sub>	E-2A200-bv	E-2A200	-
E-1HDK	E-1H	E-1H-T <sub>ik</sub>	E-1HDK	E-1HDK-T <sub>ik</sub>	E-1HDK-bv	E-1HDK	E-1HDK-lept
E-2HDK	E-2H	E-2H-T <sub>ik</sub>	E-2HDK	E-2HDK-T <sub>ik</sub>	E-2HDK-bv	E-2HDK	-

### 3.3. Metody charakterizace nanokompozitů

#### 3.3.1. Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Teplota tání ( $T_m$ ), teplota krystalizace ( $T_c$ ) a stupeň krystalinity ( $w_c$ ) studovaných nanokompozitů byl určen z měření na kalorimetru Pyris 1, Perkin Elmer (obr. 14). Vzorky o hmotnosti 5–10 mg byly testované v zalisovaných i otevřených hliníkových pánvičkách. Materiály byly podrobeny dvěma cyklům ohřevu a chlazení za následujících podmínek:

- Temperace při 50 °C po dobu 1 min
- Ohřev na 220 °C rychlostí 10 °C/min
- Výdrž na teplotě 220 °C 10 min
- Chlazení vzduchem na 50 °C
- Ohřev na 220 °C rychlostí 10 °C/min
- Chlazení vzduchem rychlostí 10 °C/min na 50 °C



**Obr. 14:** Kalorimetr s kompenzací výkonu Pyris 1, Perkin Elmer

### **3.3.2. Termogravimetrická analýza (TGA)**

Skutečný obsah siliky byl u všech nanokompozitů zjištěn pomocí TGA na přístroji Q500 firmy TA Instruments v průtoku dusíkové atmosféry 60 ml/min, při ohřevu 10 °C/min na teplotu 550 °C. Následovalo přepnutí z atmosféry dusíku na vzduch, na kterém byly vzorky ponechány po dobu 5 min kvůli rozkladu pyrogenního uhlíku. Analýza byla provedena na platinových pánvičkách.

### **3.3.3. Konfokální laserová rastrovací mikroskopie (CLSM)**

K pozorování nadmolekulární struktury povrchu byl použit konfokální laserový rastrovací mikroskop LEXT OLS 3000, Olympus, jehož snímek je na obr. 15 a jeho technické parametry jsou uvedené v tabulce 10. Morfologii lisovaných vzorků je možné pozorovat pouze po odleptání amorfnní fáze, protože textura původního povrchu je dána povrchem lisovacích ploch. K tomuto účelu byla použita leptací směs připravena smícháním 0,5 hm. %  $\text{KMnO}_4$ , koncentrované kyseliny sírové a koncentrované kyseliny fosforečné v poměru 2:3., která je velmi účinná pro odkrytí nadomolekulární struktury iPP [8, 20].

Pro správné odkrytí nadmolekulární struktury je kromě vhodné volby leptací směsi velmi zásadním parametrem čas leptání. Bylo to odzkoušeno na matrici C. Ukázalo se, že doba 60 min vede k přeleptání povrchu. Jako vhodný čas se pro tento materiál jevila doba 20 min, která byla použita pro nanokompozity s obsahem siliky 2 %.

Při leptání je také velmi důležité pracovat se vzorky na povrchu čistými, protože uvedená leptací směs tvoří třaskavou směs s nízkomolekulárními látkami, např. tuky, takže povrch vzorků musí být proto očištěn také od otisků prstů. Z tohoto důvodu byl povrch vzorků lehce opláchnutý acetonem.

Po procesu leptání je vzorky důležité řádně opláchnout, aby byly odstraněné zbytky po leptání, ale také zbytky nezreagovaného  $\text{KMnO}_4$ . Vzorky byly proto po vyjmutí z leptací směsi opláchnuty v 10% kyselině sírové, peroxidu vodíku a destilované vodě. Takto opláchnuté vzorky byly usušené na vzduchu a následně byla pozorována jejich nadmolekulární struktura. CLSM totiž neumožňuje pozorování morfologie povrchů pokrytých kapalinou.



**Obr. 15:** Konfokální laserový rastrovací mikroskop LEXT OLS 3000, Olympus

**Tabulka č. 10:** Technické parametry mikroskopu LEXT OLS 3000, Olympus

Světelný zdroj	Polovodičový laser
Osvětlovací zdroj	Halogenová lampa (s dichroickým zrcadlem)
Objektiv	5 ×, 10 ×, 20 ×, s dlouhou pracovní vzdáleností 50 ×, 100 ×
Optický zoom	1 × až 6 ×
Celkové zvětšení	120 × až 14400 ×
Rastrovaná oblast X-Y	2560×2560 μm až 21×21 μm
Rozlišení	0,12 μm
Rozsah pohybu v ose Z	10 mm
Rozlišení v ose Z	0,01 μm
Maximální výška vzorku	100 mm
Plocha stolku	100×100 mm
Nosnost stolku	10 kg

### 3.3.4. Rentgenová difrakce (WAXD)

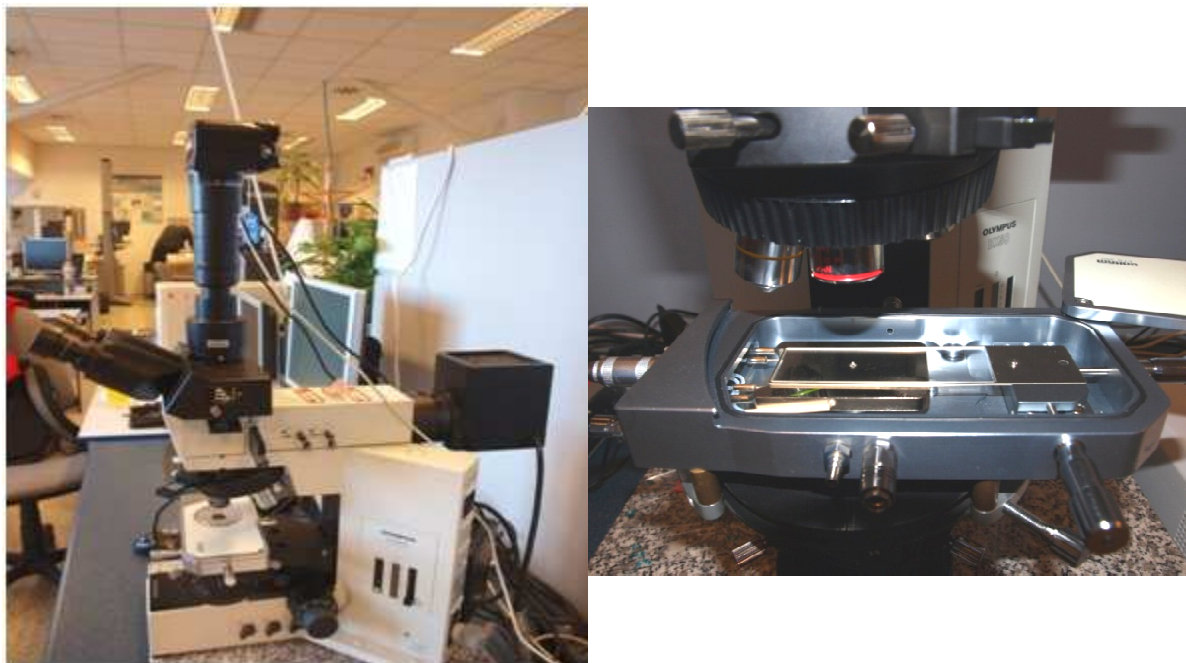
Rentgenová difrakce (WAXD) byla provedena na původních lisovaných vzorcích pomocí difraktometru Empyrean, PANalytical, který je mimo jiné vybavený vysokoteplotní komorou HTK 16N, Anton Paar. K měření bylo použito  $\text{Cu K}\alpha$  záření ( $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$ ). WAXD difrakce byla pořízena v rozsahu  $5\text{--}40^\circ 2\theta$  s krokem  $0,0130^\circ 2\theta$ . Napětí bylo nastaveno na 40 kV a proud na 30 mA.

## 3.4. Studium izotermické krystalizace

### 3.4.1. Polarizační optický mikroskop (POM) – rychlost růstu sférolitů

Rychlost růstu sférolitů byla pozorována in-situ na polarizačním optickém mikroskopu (POM) BX50, Olympus (obr. 16) s vyhřívaným stolem LINKAM LTS 350. Ke studiu kinetiky krystalizace byly vzorky připravené uříznutím malého kousku lisovaného materiálu o velikosti asi  $1 \times 1 \text{ mm}$  pomocí žiletky. Tento vzorek byl položený na podložní sklíčko Marienfeld velikosti  $75 \times 25 \times 1 \text{ mm}$ , které bylo vloženo do vyhřívaného stolku pod POM.

Ve vyhřívaném stolku proběhl proces tání, chlazení a krystalizace. Izotermní krystalizace byla provedená pouze při teplotě  $128^\circ \text{C}$  pro všech devět studovaných materiálů. Vzorky byly po vložení do vyhřívaného stolku ohřáté na teplotu  $220^\circ \text{C}$  rychlostí  $20^\circ \text{C/min}$ . Po dosažení této teploty byly přikryté krycím sklíčkem velikosti  $18 \times 18 \text{ mm}$ . Po uzavření stolku byly vzorky na teplotě  $220^\circ \text{C}$  ponechány 10 min, aby došlo k co nejdokonalejšímu roztavení a poté rychlostí  $20^\circ \text{C/min}$  chlazeny na  $128^\circ \text{C}$ . Podmínky ohřevu a chlazení byly řízené pomocí programu Linksys 32.



**Obr. 16:** Polarizační optický mikroskop BX50, Olympus (vlevo) a vyhřívaný stolek LINKAM LTS 350

Po dosažení izotermní teploty byl proces krystalizace sledován za použití objektivu s dlouhou pracovní vzdáleností a zvětšením 50krát a průběžně zaznamenávám fotoaparátem Camedia C5060, Olympus v časovém intervalu snímkování 20 s. Krystalické útvary byly ponechány růst do jejich prvního doteku a proces krystalizace byl ukončen vypnutím ohřevu. Snímky byly pořízené ve vysoké kvalitě (2592×1944).

Morfologie vzorků po izotermní krystalizaci byla nasnímana také pomocí objektivů se zvětšením 4krát a 20krát a z bohatého příslušenství POM byly použité filtry LBD, ND6, ND25 a zpožďovací sádrovcová destička TP530, Olympus s cílem zvýraznit a lépe určit strukturní detaily, krystalografické fáze a typ sférolitů. Filtr LBD přizpůsobuje teplotu chromatičnosti světelného zdroje teplotě chromatičnosti denního světla, ND filtry jsou filtry neutrální, které slouží ke snížení množství světla procházejícího objektivem beze změny jeho zabarvení a zpožďovací sádrovcová destička vymezuje vlnovou délku 530 nm a objekty zbarvuje primárně do červena, u dvojlomných vzorků dochází ke změně zbarvení.

Snímky byly zpracované pomocí softwaru obrazové analýzy anaLysis. U přibližně kulových krystalických útvarů byl jejich růst v čase proměřen aproximací kruhu na jejich obvod a spočítán průměr.

### 3.4.2. Diferenční kompenzační kalorimetrie – nárůst krystalického podílu v čase

Izotermická krystalizace byla na kalorimetru DSC1, Perkin Elmer proměřena pro všechny typy nanokompozitů včetně matrice C jak v uzavřené, tak v otevřené pánvičce. Otevřený systém nebyl použitý pro vyhodnocení kinetiky krystalizace, ale byl provedený pouze za účelem získání ihned pozorovatelné morfologie povrchu bez nutnosti leptání. Izotermická krystalizace byla u otevřeného systému provedená pouze při teplotě 121 a 124 °C ( $T_{ik}$ ), pro zalisované vzorky byla provedená v intervalu teplot 119–125 °C s nárůstem teploty po 1 °C za následujících podmínek:

- Temperace na 50 °C po dobu 1 min
- Ohřev na 220 °C rychlostí 20 °C/min
- Výdrž na teplotě 220 °C 10 minut
- Chlazení vzduchem na teplotu 119–125 °C rychlostí 100 °C/min
- Výdrž na teplotě 15–35 min
- Chlazení vzduchem na 50 °C

Dostatečně dlouhá časová prodleva na  $T_{ik}$  je důležitá pro získání maximálního krystalického podílu, kdy už nedochází k žádné měřitelné entalpické odezvě. Kratší čas prodlevy (15 min) byl dostatečný pouze pro nanokompozit C-2A200 pro nízké  $T_{ik}$  do 122 °C, s rostoucí teplotou se čas prodlevy prodlužoval. Dostatečně dlouhý čas je také nezbytný pro vyhodnocení nárůstu krystalické fáze v čase, v této práci proložením naměřených dat Avramiho rovnicí (kapitola 2.5) s cílem získat parametry  $n$ ,  $k$  a poločas krystalizace k posouzení její kinetiky.

#### 3.4.2.1 Charakterizace vzorků po izotermické krystalizaci

S cílem pozorovat a určit nadmolekulární strukturu izotermicky krystalizovaných vzorků zalisovaných v pánvičkách, byly vybrány vzorky chemicky odleptané a poté podrobené DSC analýze na stejném přístroji a za stejných podmínek jako vzorky lisované, pouze s provedením jednoho ohřevu. Vybrané byly tyto vzorky: C-120, C-122, C-1A200-122, C-1A200-125, C-2A200-122, C-2A200-125, C-1HDK-122, E-1HDK-122, E-2HDK-122, E-1HDK-125, E-2HDK-125, E-1A200-125, E-2A200-125, E-1A200-123, E-2A200-122.

S cílem pozorovat nadmolekulární strukturu povrchu izotermicky krystalizovaných vzorků bez nutnosti leptu, byly na CLSM přímo pozorované povrchy všech vzorků krystalizovaných v otevřené pánvičce. Všechny tyto vzorky byly také proměřené metodou XRD s cílem určit krystalografickou strukturu.

Pro srovnání byly na DSC dále proměřené vzorky C-1A200, C-1HDK, E-1A200 a E-1HDK krystalizované v uzavřených pánvičkách při  $T_{ik} = 124\text{ }^{\circ}\text{C}$  a tytéž vzorky krystalizované v uzavřených pánvičkách podrobené chemickému leptu.

## 4. Výsledky a diskuze

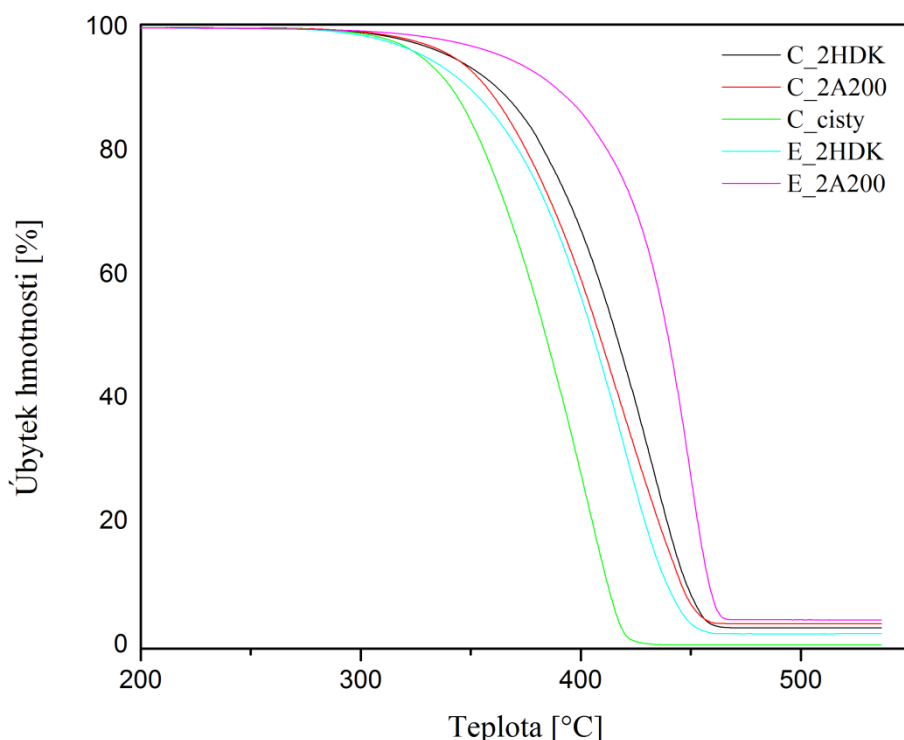
### 4.1. Charakterizace výchozích nanokompozitních materiálů

#### 4.1.1. Termogravimetrická analýza (TGA)

Z výsledků TGA, které jsou uvedeny v tabulce 11, je vidět značný rozptyl hodnot obsahu siliky proti navažovanému množství. Je zřejmé, že obsah HDK siliky je v obou typech PP poloviční oproti uvažovanému, obsah siliky A200 v matrici C je snížený o cca 30 %. Pouze v matrici E lze předpokládat obsah 1 a 2 obj. %. Nižší obsah siliky je velmi pravděpodobně způsobený především ulpěním siliky na stěnách nádoby, ve které byla matrice, silika a stabilizátor homogenizovány, protože obsah siliky měl v naměřených vzorcích téměř nulový rozptyl, i když silika může být ve všech nanokompozitech do určité míry nehomogenně rozložena. Tabulka také obsahuje hodnoty teplot, při které došlo k nejrychlejšímu rozkladu vzorku ( $T_r$ , inflexní bod rozkladného kroku). Je zřejmé, že obsah siliky v nanokompozitech zvýšil teplotní stabilitu každé z matic, nejvíce pak 2A200 u matrice E pro nejvyšší obsah. TGA křivky nanokompozitů s obsahem siliky 2 % jsou uvedené na obr. 17.

**Tabulka č. 11:** Obsah siliky v nanokompozitech

Vzorek	Obsah siliky [hm. %]	Obsah siliky [obj. %]	$T_r$ [°C]
C-cisty	0	0	$411 \pm 10$
C-1HDK	1,5	0,6	$420 \pm 7$
C-2HDK	2,8	1,2	$436 \pm 4$
C-1A200	1,7	0,7	$426 \pm 9$
C-2A200	3,3	1,4	$431 \pm 20$
E-1HDK	1,2	0,5	$432 \pm 6$
E-2HDK	1,9	0,8	$422 \pm 2$
E-1A200	2,3	1,0	$432 \pm 1$
E-2A200	4	1,7	$457 \pm 6$



**Obr. 17:** TGA křivky E a C nanokompozitů s obsahem siliky 2 % včetně matrice C

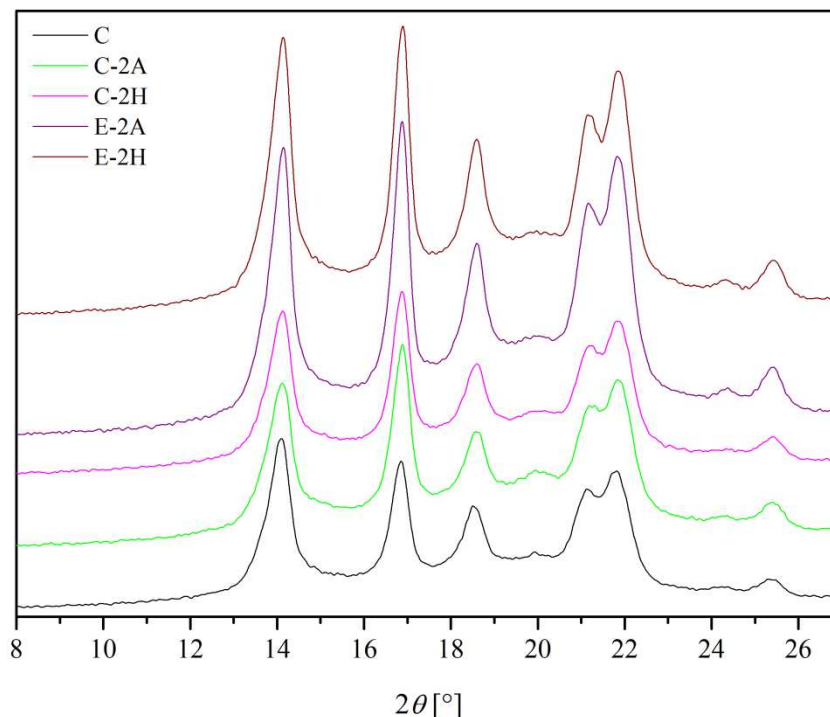
#### 4.1.2. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

XRD difraktogram pro matrici C uvedený na obr. 18 prokázal, že krystalický podíl obsahuje makromolekuly mPP uspořádané do struktury monoklinické, tedy  $\alpha$ . Pás velmi nízké intenzity na pozici  $20^\circ 2\theta$ , ale může poukazovat na malý podíl krystalografické modifikace ortorombické, tedy  $\gamma$ . S přidavkem 1 % siliky A200 se XRD záznam výrazně nezměnil, s přidavkem 2 % siliky A200 došlo ke změně intenzit prvních tří pásů vzhledem k čisté matrici a pás na pozici  $20^\circ 2\theta$  se rozšířil. Tento byl přítomný i u C-1A200, ale pro C-2A200 se jeho intenzita mírně zvýšila. Tento pás s největší pravděpodobností přísluší odezvě siliky [21–23], ale vyloučit nelze ani přítomnost  $\gamma$  fáze z důvodu změny intenzity prvních tří pásů (kapitola 2.5.1.4). XRD spektra nanokompozitů C se silikou HDK (1 a 2 %) vypadala stejně jako spektrum pro nanokompozit C-2A200.

Makromolekuly mPP byly v nanokompozitech s matricí E u obou typů siliky uspořádány také do struktury monoklinické, tedy  $\alpha$ . XRD difraktogramy pro nanokompozit se silikou A200 (1 a 2 %) vypadaly stejně jako záznam pro C-1A200. Zřejmá je tedy odezva siliky, ale vyloučit nelze ani malý podíl  $\gamma$  fáze z důvodu stejné intenzity prvních dvou pásů.

XRD difraktogramy matrice C a nanokompozitů C a E s oběma typy siliky s množstvím 2 % jsou uvedeny na obr. 18.





**Obr. 18:** XRD spektra nanokompozitů matrice C a E s 2% siliky A200 (2A) a HDK (2H)

#### 4.1.3. Morfologie povrchu

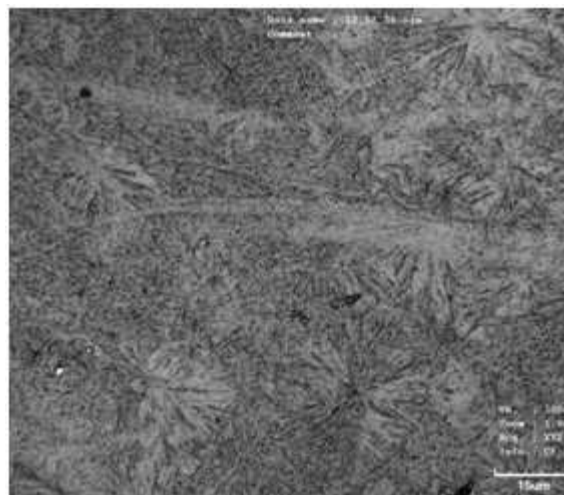
Chemickým odleptáním lisovaných vzorků matrice C a nanokompozitů s obsahem siliky 2 % byla odkryta sférolitická nadmolekulární struktura (obr. 19–24). Jak bylo zmíněno v experimentu, doba leptání 60 min vedla u matrice C k přeleptání (obr. 20), ale ukázalo se, že 20 minut je pro zřetelnou sférolitickou strukturu dostačující (obr. 19). U matrice C jsou sférolity přítomné po celé ploše, vzorek s 2HDK vykazuje menší sférolity (obr. 22), které ale nepokrývají celý povrch a povrch nanokompozitů s 2A200 byl pokrytý jen několika zřetelnými sférolity (obr. 21). Důvodem je patrně větší podíl amorfni fáze daný přítomností siliky, která ovlivňuje dokonalost (defekty) sférolitů. Z uvedených snímků lze říci, že povrchově neupravená silika 2A200 s velkou pravděpodobností způsobuje tvorbu málo dokonalých sférolitů s dobře odleptatelnou amorfni fází. Nukleační schopnost obou typů siliky není z CLSM snímků možné jednoznačně posoudit.

U nanokompozitů E-2A200 a E-2HDK byly na povrchu mnohem větší radiální sférolity, které pokrývaly téměř celý povrch, přičemž pro E-2A200 byly sférolity větší. Lze tedy konstatovat, že silika HDK má vyšší nukleační aktivitu. Přehledové snímky jsou na obr. 23 a 24.

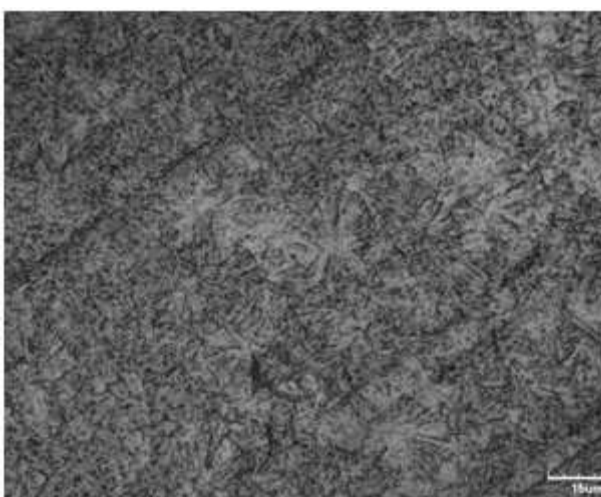
Z porovnání snímků lze také konstatovat, že řetězce nízkomolekulárního mPP (E) se uspořádávají do mnohem větších sférolitů než přetěžce matrice C. Je zřejmé, že jak doba leptání, tak molekulová hmotnost matrice tak typ a množství siliky včetně její povrchové úpravy ovlivňuje strukturu krystalické fáze a její odkrytí.



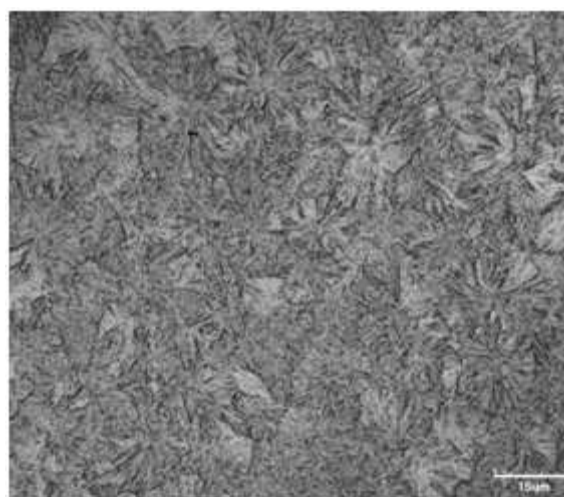
**Obr. 19:** Odleptaný povrch matrice C, 20min, CLSM



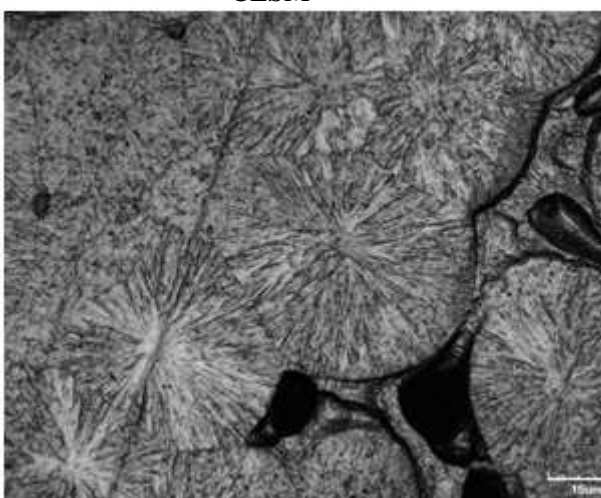
**Obr. 20:** Odleptaný povrch matrice C, 60min, CLSM



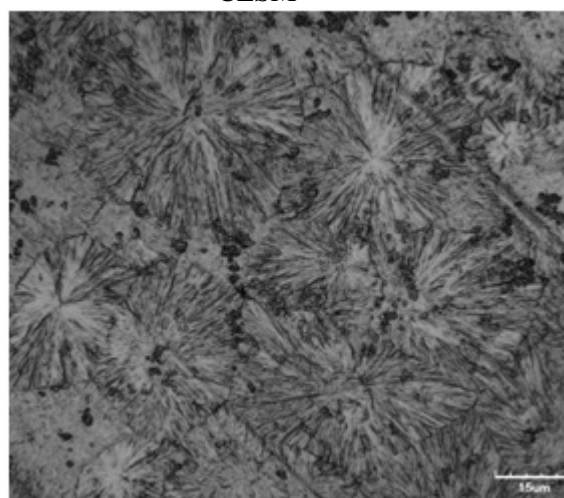
**Obr. 21:** Odleptaný povrch C-2A200, 20min, CLSM



**Obr. 22:** Odleptaný povrch C-2HDK, 20min, CLSM



**Obr. 23:** Odleptaný povrch E-2A200, 20min, CLSM



**Obr. 24:** Odleptaný povrch E-2HDK, 20min, CLSM

#### 4.1.4. Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Kalorimetrická měření testovaných vzorků prokázala, jak u matrice C tak u všech nanokompozitů, nižší teplotu tání ( $T_m$ , cca 150 °C) ve srovnání s běžným iPP, což je pro mPP typické.

Přídavek siliky zvýšil  $T_m$  matrice C nepatrně; silika A200 o 1 °C, silika HDK o 3 °C bez ohledu na množství. Nukleační vliv obou typů siliky se projevil zvýšením  $T_c$ , jak je uvedeno v tabulce 12. I přesto, že silika působí jako nukleační činidlo, krystalický podíl ( $w_c$ ) matrice C se snížil o 1 až 2 % což souvisí se zvýšeným obsahem defektů v menších sférolitech. Data vyhodnocená z druhých ohřevů měla pro matici C a její kompozity stejný trend a ani hodnoty se nelišily.

Teplota tání nanokompozitů E nebyla ovlivněna typem ani množstvím siliky (cca 152 °C) stejně tak jako krystalický podíl (cca 51 %), pokud obsah siliky obou typů nepřesáhl 1 %. Je zřejmé, že pro obsah siliky 2A200 došlo ke zvýšení  $w_c$ , což se projevilo také o 2 °C vyšší  $T_c$  (tabulka 13) Data vyhodnocená z druhých ohřevů měla pro nanokompozity E stejný trend a ani hodnoty se nelišily.

Srovnáním nanokompozitů C a E je zřejmé, že jediný parametr který se liší je  $w_c$ , který je vyšší pro nanokompozity E o cca 5 %, což patrně souvisí s mnohem nižší molekulovou hmotností a tím se snazší pohyblivostí řetězců a dokonalejším uspořádáním.

**Tabulka 12:** Teplota tání vyjádřená jako onset a maximum endotermy ( $T_m$ ), teplota krystalizace vyjádřená jako onset a maximum exotermy ( $T_c$ ) a krystalický podíl matrice C a jejích nanokompozitů po 1. a 2. ohřevu

	1. ohřev			1. chlazení	2. ohřev			2. chlazení
	onset $T_{m1}$ [°C]	$T_{m1}$ [°C]	$w_{c1}$ [%]	$T_{c1}$ [°C]	onset $T_{m2}$ [°C]	$T_{m2}$ [°C]	$w_{c2}$ [%]	$T_{c2}$ [°C]
C-cisty	140,6 ± 0,8	148,6 ± 0,3	47,6 ± 1,1	107,1 ± 0,8	143,5 ± 0,7	149,7 ± 1,8	47,7 ± 1,8	107,4 ± 1,2
C-1A200	142,9 ± 0,3	150,1 ± 0,6	46,3 ± 1,6	111,4 ± 0,0	144,8 ± 0,3	151,2 ± 0,5	49,2 ± 2,6	111,6 ± 0,1
C-2A200	143,8 ± 0,9	150,4 ± 0,6	48,5 ± 3,0	111,4 ± 0,5	145,0 ± 0,1	151,1 ± 0,6	48,0 ± 2,1	111,5 ± 0,4
C-1HDK	143,3 ± 0,6	152,2 ± 0,6	46,3 ± 1,6	112,1 ± 0,2	144,8 ± 1,0	152,2 ± 0,7	47,1 ± 1,5	112,1 ± 0,1
C-2HDK	144,0 ± 1,1	151,4 ± 0,8	45,5 ± 0,6	112,0 ± 0,4	146,4 ± 0,7	151,7 ± 0,8	46,2 ± 0,7	111,8 ± 0,6

**Tabulka 13:** Teplota tání vyjádřená jako onset a maximum endotermy ( $T_m$ ), teplota krystalizace vyjádřená jako onset a maximum exotermy ( $T_c$ ) a krystalický podíl nanokompozitů E po 1. a 2. ohřevu

	1. ohřev			1. chlazení	2. ohřev			2. chlazení
	onset $T_{m1}$ [°C]	$T_{m1}$ [°C]	$w_{c1}$ [%]	$T_{c1}$ [°C]	Onset $T_{m2}$ [°C]	$T_{m2}$ [°C]	$w_{c2}$ [%]	$T_{c2}$ [°C]
E-1A200	144,2 ± 0,4	152,2 ± 0,2	51,4 ± 0,3	111,6 ± 0,1	146,6 ± 0,1	152,9 ± 0,6	51,6 ± 1,0	111,6 ± 0,1
E-2A200	145,1 ± 1,4	149,9 ± 1,8	55,0 ± 4,3	113,2 ± 0,0	147,1 ± 0,3	151,6 ± 0,6	52,7 ± 0,5	113,5 ± 0,3
E-1HDK	144,5 ± 0,7	151,0 ± 0,7	52,1 ± 2,0	110,6 ± 0,4	148,8 ± 4,2	151,4 ± 0,6	52,0 ± 2,0	110,7 ± 0,2
E-2HDK	144,6 ± 0,2	152,1 ± 0,3	51,0 ± 1,6	111,1 ± 0,4	146,6 ± 0,1	152,2 ± 0,3	51,1 ± 1,2	111,1 ± 0,1

## 4.2. Charakterizace struktury vzorků po izotermické krystalizaci

### 4.2.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

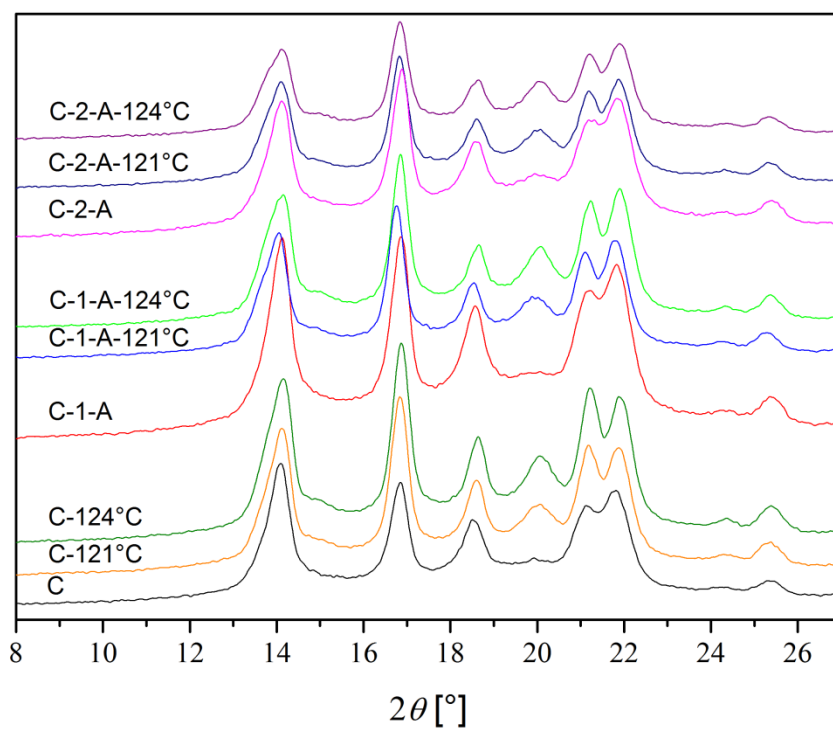
XRD analýza prokázala vznik  $\gamma$  fáze při izotermické krystalizaci, přičemž s rostoucí teplotou rostl podíl  $\gamma$  fáze jak v matrici C tak ve všech nanokompozitech, jak je zřetelně viditelné na difraktogramech v obr. 25–28. Nárůst  $\gamma$  fáze byl logicky doprovázen snížením podílu  $\alpha$  fáze. O tom svědčí změna intenzit většiny pásů v difraktogramech (kapitola 2.5.1.4). Pokud se intenzita prvního píku snižuje a tento se rozšiřuje, znamená to, že vedle  $\alpha$  fáze je přítomná také  $\gamma$  fáze, protože odezva  $\alpha$  a  $\gamma$  fáze je téměř na stejné pozici úhlu  $2\theta$  (tabulka č. 14). Na přítomnost  $\gamma$  fáze je možné usuzovat především díky pásu na pozici  $20^\circ 2\theta$ , který patří mezi tři nejintenzivnější pásy  $\gamma$  fáze a  $\alpha$  fáze nemá v jejím okolí difrakční odezvu. Díky přítomnosti  $\gamma$  fáze dochází k poklesu prvního a k nárůstu druhého pásu, mezi nimiž se objevuje navíc pás s nízkou intenzitou, příslušící pouze  $\gamma$  fázi (rovina (113) $_{\gamma}$ ). Pás příslušející pouze fázi  $\alpha$  na pozici  $18,520^\circ 2\theta$  se snižuje a současně dochází ke zvýšení pásu na pozici  $21,220^\circ 2\theta$ . Stejný trend je možné sledovat i u matrice E, kde je však vznik  $\gamma$  fáze mnohem nižší než u matrice C.

Obsah obou typů siliky neměl na množství  $\gamma$  fáze v matrici C viditelný vliv, u matrice E se podíl  $\gamma$  fáze mírně zvýšil s obsahem siliky A200. Tyto rozdíly jsou viditelné z difraktogramů uvedených na obr. 27 pro nanokompozity s obsahem 1 % obou typů siliky podrobených izotermické krystalizaci při  $121^\circ\text{C}$  a na obr. 28 pro nanokompozity s obsahem 2 % obou typů siliky podrobeny izotermické krystalizaci při  $124^\circ\text{C}$ . Typ siliky v rámci daného množství u obou typů matrice podíl  $\gamma$  fáze určené z difraktogramu nijak neovlivnil, pouze 2A200 vykázal u obou krystalizačních teplot vyšší intenzity  $\gamma$  fáze jak matice C tak především u matrice E.

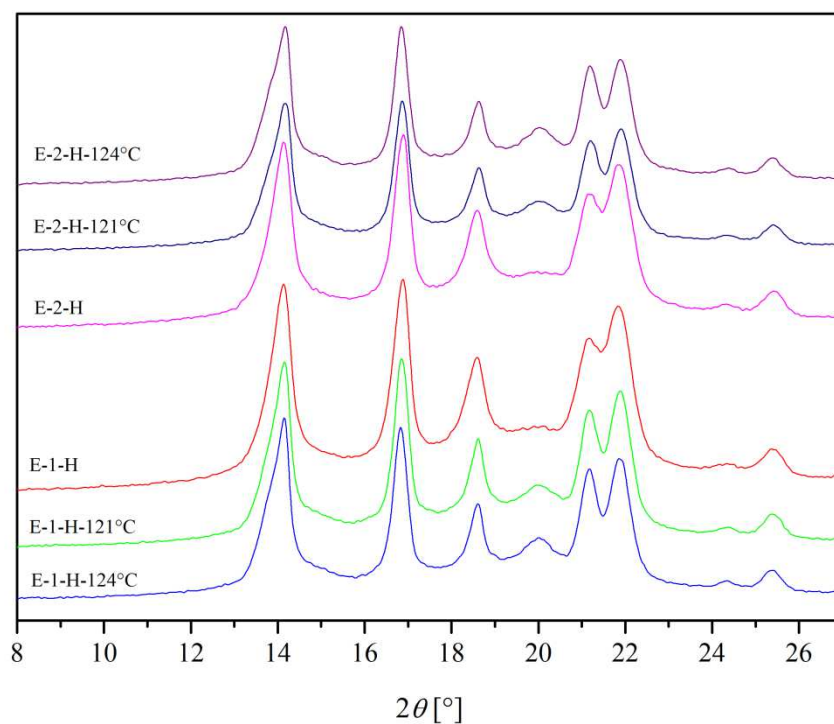
Hlavním závěrem z tohoto měření je, že izotermická krystalizace podporuje vznik  $\gamma$  fáze, ale tato mnohem ochotněji vzniká za přítomnosti dlouhých řetězců (matrice C). Typ a množství siliky neměl na obsah  $\gamma$  fáze viditelný vliv kromě 2A200.

**Tabulka č. 14:** Difrakční pozice XRD maxim pro krystalografické roviny  $\alpha$  a  $\gamma$  fáze PP [12, 17, 18, 21–25] pro matrici C a nanokompozity C-1HDK a E-1HDK izotermicky krystalizované při  $124^\circ\text{C}$

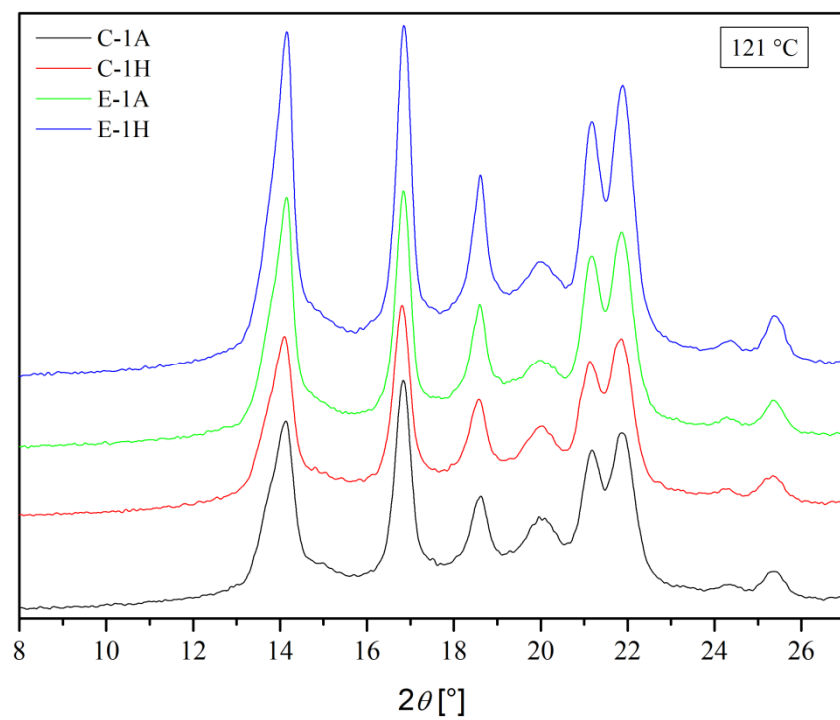
(hkl) $_{\alpha}$	(hkl) $_{\gamma}$	Fáze	$2\theta$ ( $\lambda=1,54\text{ \AA}$ )	fáze	$2\theta$ ( $\lambda=1,54\text{ \AA}$ )	$2\theta$ ( $\lambda=1,54\text{ \AA}$ )	fáze
			Matrice C		C-1HDK	E-1HDK	
	(111)	$\alpha$	13,99/		13,81/	13,9/	
(110)		$\gamma$	14,02	$\alpha/\gamma$	14,14	14,15	$\alpha/\gamma$
	(113)	$\gamma$	–	–	14,87	14,85	$\gamma$
(040)	(008)	$\alpha/\gamma$	16,81	$\alpha/\gamma$	16,8	16,81	$\alpha/\gamma$
(130)		$\alpha$	18,51	$\alpha$	18,56	18,57	$\alpha$
	(117)	$\gamma$	19,97	$\gamma$	20,02	20,01	$\gamma$
(111/131)	(202)	$\alpha/\gamma$	21,09	$\alpha$	21,2	21,15	$\alpha/\gamma$
(041)	(026)	$\alpha/\gamma$	21,81	$\alpha$	21,84	21,86	$\alpha/\gamma$
(150/060)	(00 12)	$\alpha/\gamma$	25,33	$\alpha$	25,3	25,36	$\alpha/\gamma$



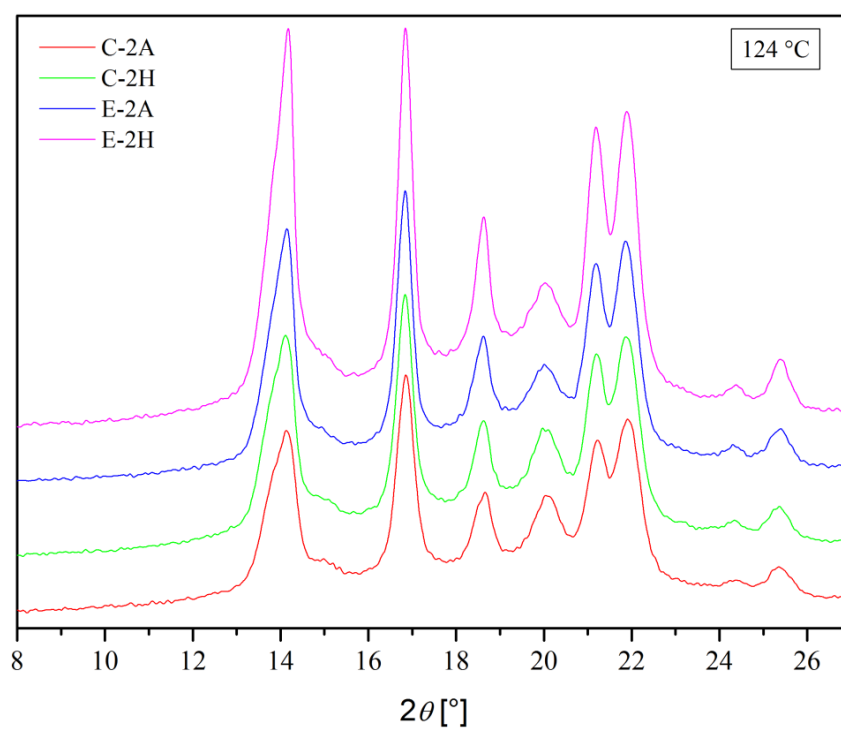
**Obr. 25:** XRD difraktogramy C nanokompozitů plněných 1 a 2 % siliky A200 (C-1-A, C-2-A) krystalizovaných při  $T_{ik} = 121$  a  $124$  °C



**Obr. 26:** XRD difraktogramy E nanokompozitů plněných 1 a 2 % siliky HDK (E-1-H, E-2-H) krystalizovaných při  $T_{ik} = 121$  a  $124$  °C



**Obr. 27:** XRD difraktogramů C a E nanokompozitů s 1 % siliky při  $T_{ik} = 121$  °C



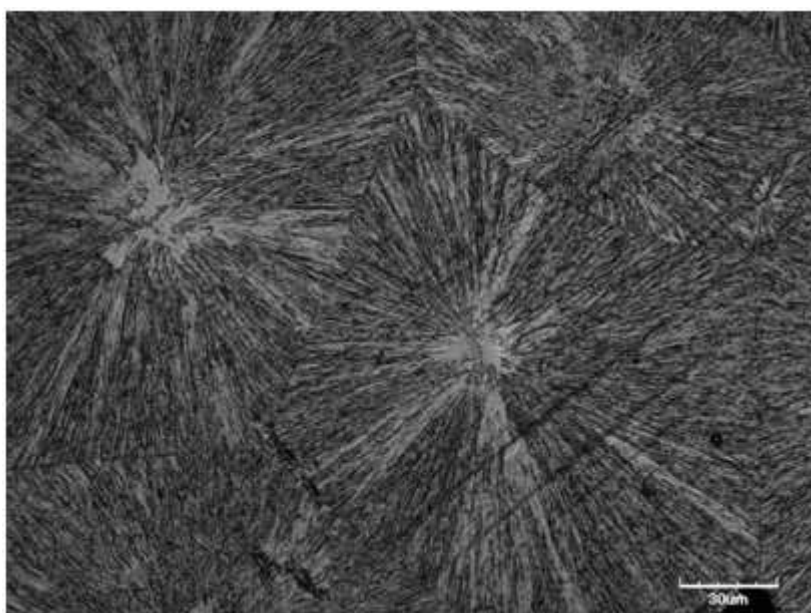
**Obr. 28:** XRD difraktogramy C a E nanokompozitů s 2 % siliky při  $T_{ik} = 124$  °C

#### 4.2.2. Konfokální laserová rastrovací mikroskopie (CLSM)

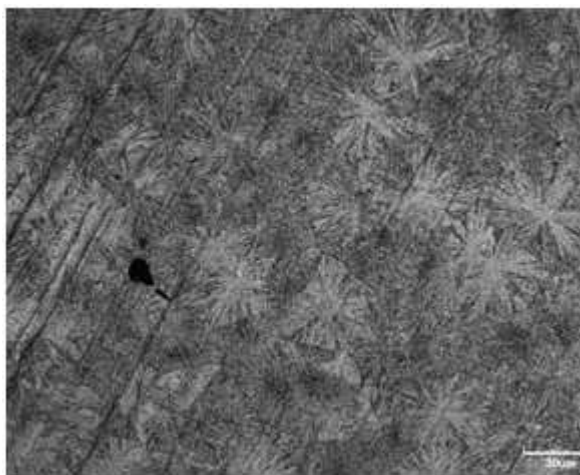
Nadmolekulární struktura izotermicky krystalovaných vzorků zalisovaných v pánvičkách bylo možné sledovat pouze po odleptání jejich povrchu. Odleptané byly materiály pro  $T_{ik} = 121$  a  $124$  °C. CLSM snímky povrchu vzorků C-cisty, C-2A200 a E-2A200 pro  $T_{ik} = 121$  °C jsou pro příklad uvedeny na obr. 29–31. Porovnáním snímků pro matrici C lze říci, že se zvýšenou  $T_{ik}$  rostou mírně větší sférolity.

Přídavkem siliky se projevil její nukleační efekt (obr. 29–31), tedy vznik mnohem většího množství menších sférolitů. Tyto měly pro C nanokompozity  $T_{ik} = 121$  °C podobnou velikost pro 1A200 i 1HDK, ale přídavek 2HDK vedl k menším sférolitům ve srovnání s 2A200. Pro  $T_{ik} = 124$  °C byly menší sférolity pro 2A200 ve srovnání s 1A200; pro siliku HDK platí opak.

Ve srovnání s matricí E jsou si sférolity pro  $T_{ik} = 121$  °C a 1A200 i 2A200 velikostně podobné, takže pro matrici E jsou menší sférolity se silikou 2A200 (u E-nanokompozitů se s rostoucím obsahem obou typů siliky sférolity zmenšují). Velikost sférolitů s 1HDK i 2HDK byla menší pro matrici C v obou teplotních případech, přičemž pro matrici E byly menší sférolity s 2HDK. Povrch odleptaných nanokompozitů E se pro  $T_{ik} = 121$  °C jevil hladší (obr. 31), což je způsobeno odleptáním menšího podílu amorfni fáze, takže povrch nebyl tak zdrsňený a docházelo k menšímu rozptylu světla. Tento rozdíl nebyl tak patrný pro  $T_{ik} = 124$  °C, kdy dochází ke vzniku méně defektní struktury. Při  $T_{ik} = 124$  °C byly viditelné dendritické sférolity u obou matric, což lze přisoudit přítomnosti  $\gamma$  fáze.



**Obr. 29:** Snímek odleptané matrice C (20 min),  $T_{ik} = 121$  °C, CLSM



**Obr. 30:** Snímek leptaného (20 min) povrchu nanokompozitu C-2A200,  $T_{ik} = 121\text{ °C}$ , CLSM



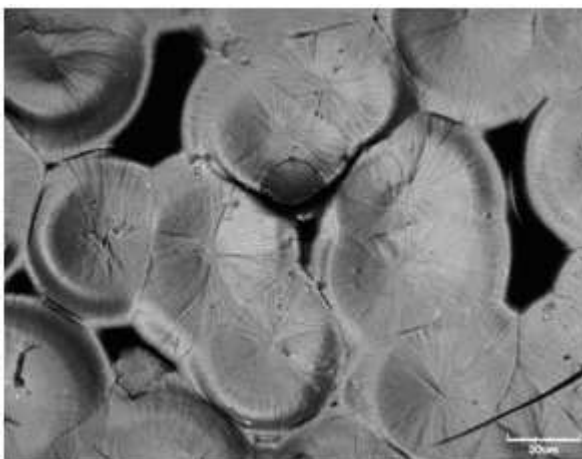
**Obr. 31:** Snímek leptaného (20 min) povrchu nanokompozitu E-2A200 pro  $T_{ik} = 121\text{ °C}$ , CLSM

Pro zhodnocení nadmolekulární struktury povrchu byla ještě provedena izotermická krystalizace při  $T_{ik} = 121$  a  $123\text{ °C}$  s nezalisovanými vzorky. Porovnáním odleptaných a volně krystalizovaných povrchů (bv) se potvrdily stejné morfologické trendy. Odrazovým můstkem pro porovnání je vždy samotná matrice. Povrch matrice C-bv pro  $T_{ik} = 121$  a  $123\text{ °C}$  pokrývaly radiální sférolity (obr. 32 a 33), jejichž velikost se snížila po přidavku obou typů siliky. Pro  $T_{ik} = 121\text{ °C}$  vykazaly vzorky s 1A200 na povrchu větší sférolity ve srovnání s 2A200, silika HDK měla opačný trend. Pouze u C-2A200 byl pozorovaný dendritický typ sférolitů a povrch byl ve srovnání s ostatními C-vzorky víc planární. Pro  $T_{ik} = 124\text{ °C}$  pro C-nanokompozity platí, čím vyšší obsah siliky, tím menší počet větších sférolitů.

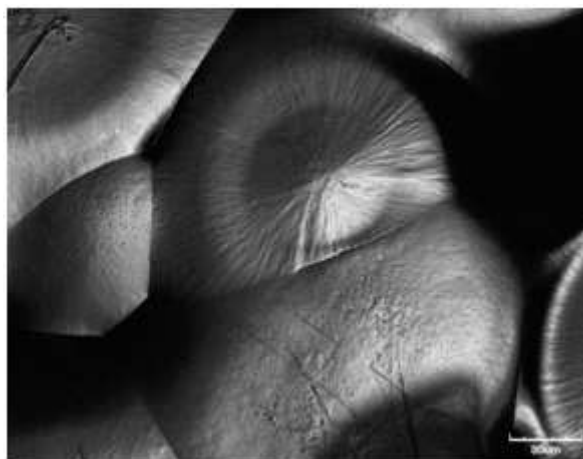
U matrice C pro  $T_{ik} = 121\text{ °C}$ ,  $123\text{ °C}$  a C-1HDK a C-2A200 pro  $T_{ik} = 121\text{ °C}$  byly pozorovány na sférolitech kruhy, kolem kterých se měnila výška povrchu (obr. 32–35). Mohlo by jít o hranici mezi izotermickou a neizotermickou krystalizací. Pokud ano, delší čas izotermické krystalizace by tento jev mohl eliminovat. U ostatních vzorků tento jev nebyl pozorován.

U nanokompozitů matrice E obecně platí, že s vyšší  $T_{ik}$  a nižším obsahem siliky rostou větší sférolity, které ale nezaplňují rovnoměrně celý povrch na rozdíl od vyššího obsahu siliky, jak je znázorněno na obr. 36 pro 1A200 a  $T_{ik} = 124\text{ °C}$  a na obr. 37 pro  $T_{ik} = 121\text{ °C}$  1HDK a 2HDK. Struktura sférolitů je u všech nanokompozitů matrice E podobná a nebyl pozorován dendritický růst sférolitů.

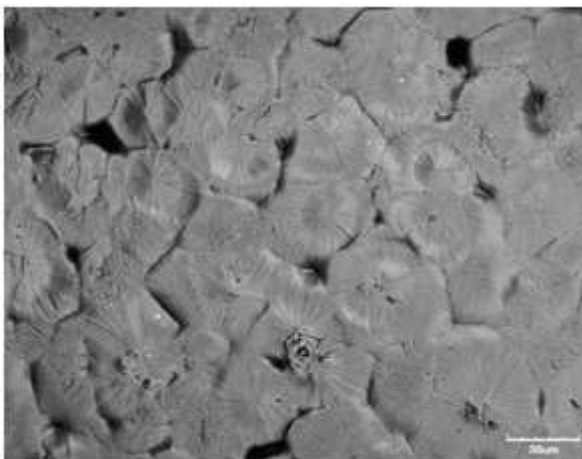




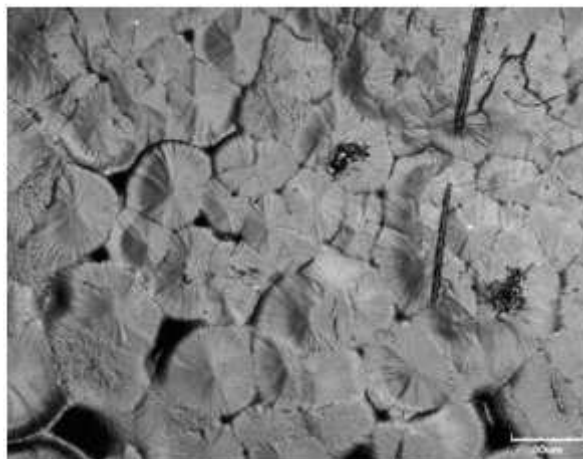
**Obr. 32:** Snímek povrchu C-bv pro  
 $T_{ik} = 121\text{ °C}$



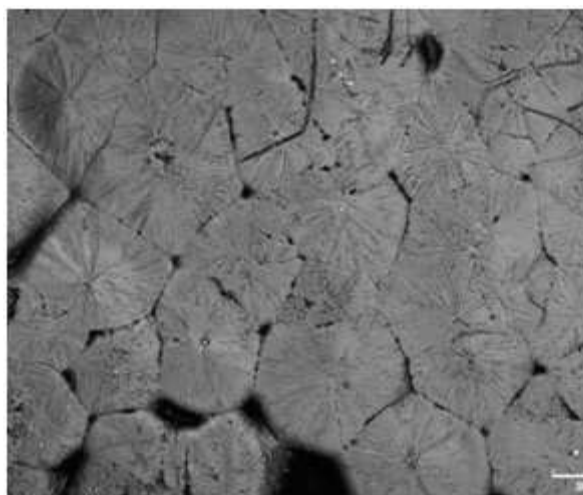
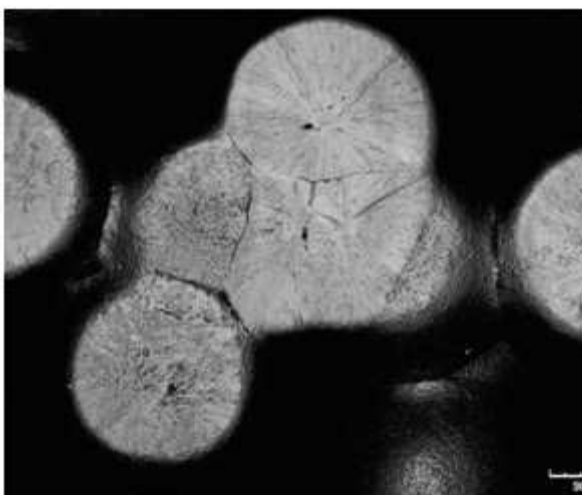
**Obr. 33:** Snímek povrchu C-bv pro  
 $T_{ik} = 123\text{ °C}$



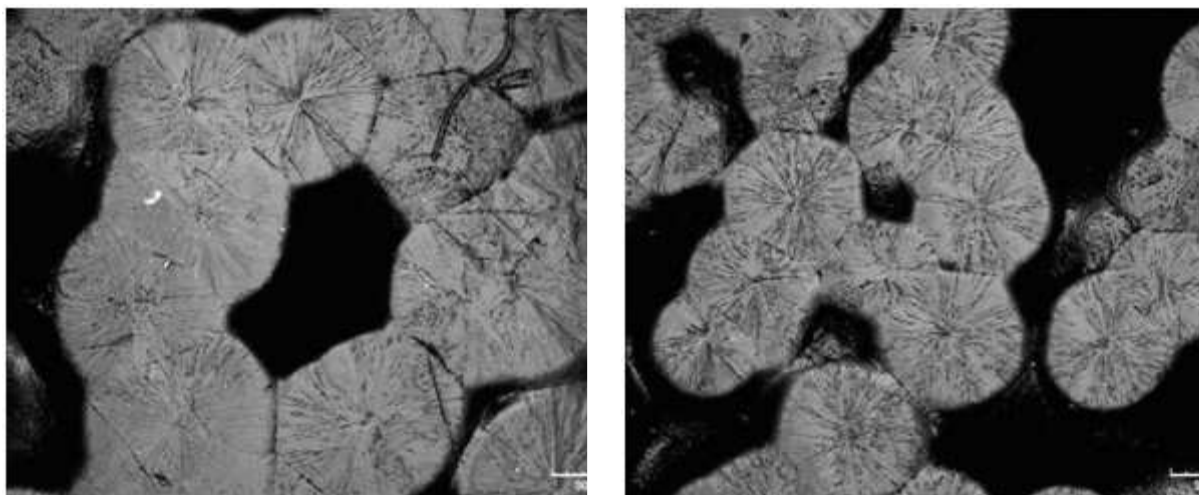
**Obr. 34:** Snímek povrchu C-1HDK-bv pro  
 $T_{ik} = 121\text{ °C}$



**Obr. 35:** Snímek povrchu C-2A200-bv pro  
 $T_{ik} = 121\text{ °C}$



**Obr. 36:** Snímky povrchů nanokompozitů E-1HDK-bv (vlevo) a E-2HDK-bv,  $T_{ik} = 121\text{ °C}$



**Obr. 37:** Snímky povrchů nanokompozitů E-1A200-bv (vlevo) a E-2A200-bv,  $T_{ik} = 124\text{ }^{\circ}\text{C}$

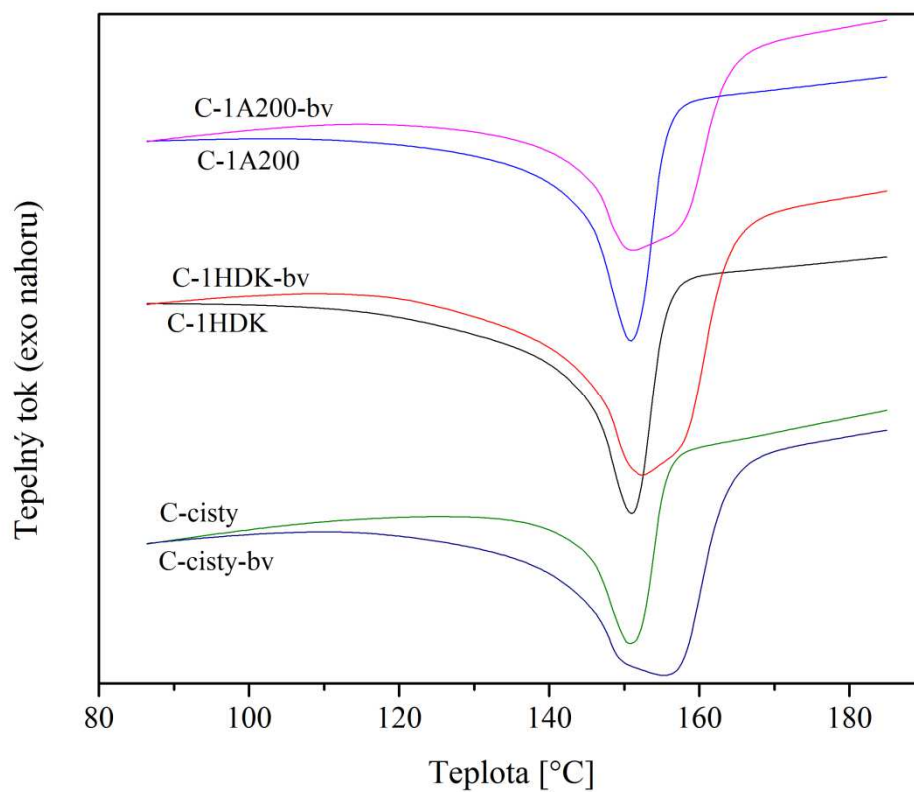
#### 4.2.3. Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Měření izotermické krystalizace vzorků v otevřených a uzavřených pánvičkách ukázalo rozdílný tvar endotermických i exotermických křivek jak je to pro vybrané vzorky ukázané na obr. 38–42. Největší rozdíl je u prvního ohřevu, kdy je endotermická křivka pro všechny testované materiály v otevřených pánvičkách mnohem širší a vypadá, že je složena ze dvou píků. Ty poukazují na existenci fáze  $\alpha 1$  a  $\alpha 2$ , přesněji řečeno rekrystalizaci z méně dokonalé formy po částečném roztavení na dokonalejší [26, 27]. Rozdíl ve tvaru exotermických křivek není tak výrazný zvláště pro nízké  $T_{ik}$ , ale u vysokých  $T_{ik}$  je endoterma pro vzorky měřené v uzavřených pánvičkách mnohem širší a krystalizace začíná později a pozvolna (obr. 38 a 40). Z tohoto důvodu je nutné vždy měřit za stejných podmínek a tyto podmínky včetně uzavřeného nebo otevřeného nosiče vzorků uvést.

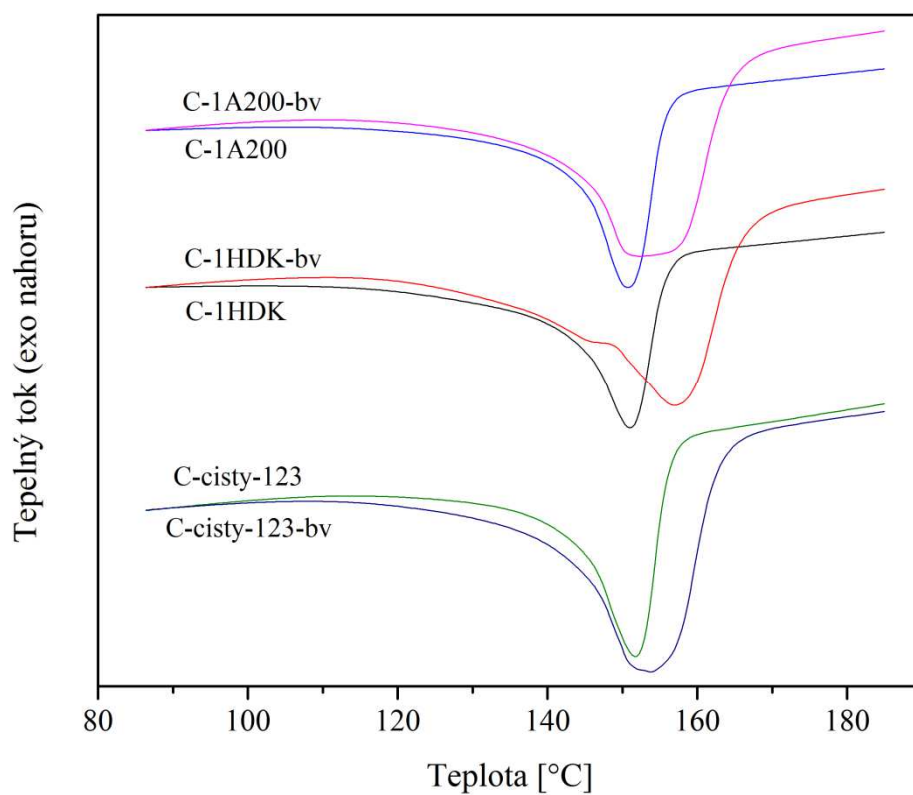
Zvýšením rychlosti prvního ohřevu z 10 na 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  před izotermickou krystalizací bylo prokázáno, že  $T_m$  a  $w_c$  dosahuje mírně jiných hodnot.  $T_m$  matrice C byla vyšší o 3  $^{\circ}\text{C}$ , u C-A200 nanokompozitů o 1  $^{\circ}\text{C}$  a pro C-HDK nanokompozity byly beze změny; u většiny nanokompozitů E se zvýšila o 1  $^{\circ}\text{C}$  (tabulka č. 15). Krystalický podíl se u matrice C jevil nižší, u C nanokompozitu naopak vyšší a u nanokompozitů E rozdíl v hodnotě  $w_c$  nebyl.

**Tabulka 15:** Teplota tání vyjádřená jako onset a maximum endotermy ( $T_m$ ) a krystalický podíl matrice a nanokompozitů C a E po 1. ohřevu rychlostí 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  před izotermickou krystalizací

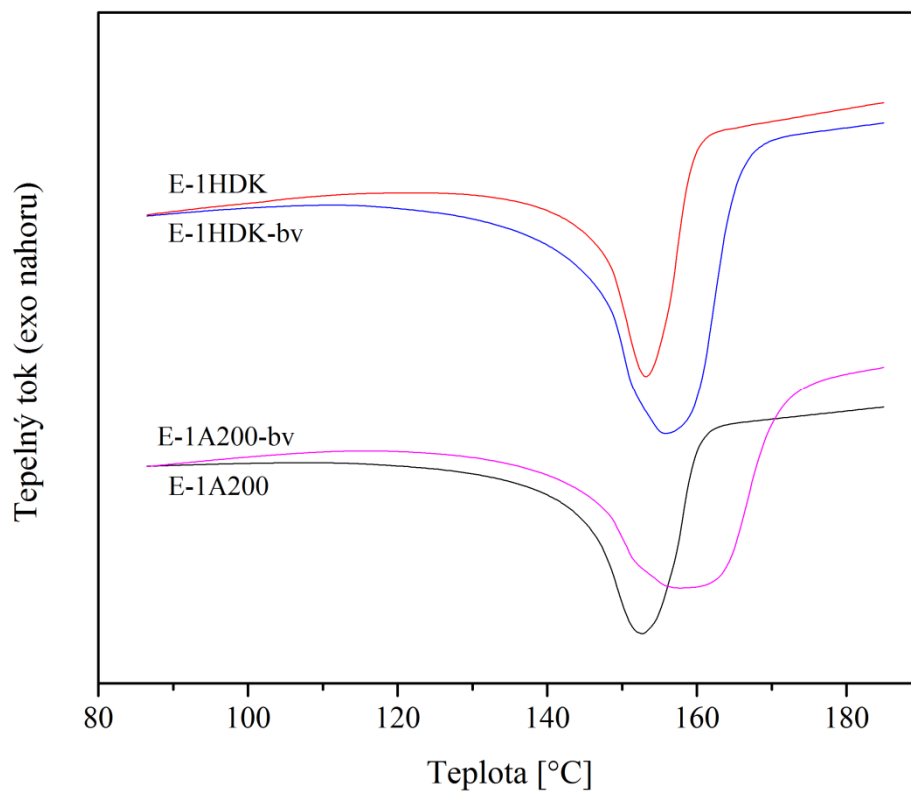
vzorek	Onset $T_m$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T_m$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$w_c$ [%]	vzorek	Onset $T_m$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T_m$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$w_c$ [%]
C-1A200	141	151	50	C-1HDK	141,5	151	49
C-2A200	141	151	47	C-2HDK	142,1	151	49
C-cisty	141	151	45				
E-1A200	142	153	53	E-1HDK	143	153	52
E-2A200	144	153	53	E-2HDK	143	151	54



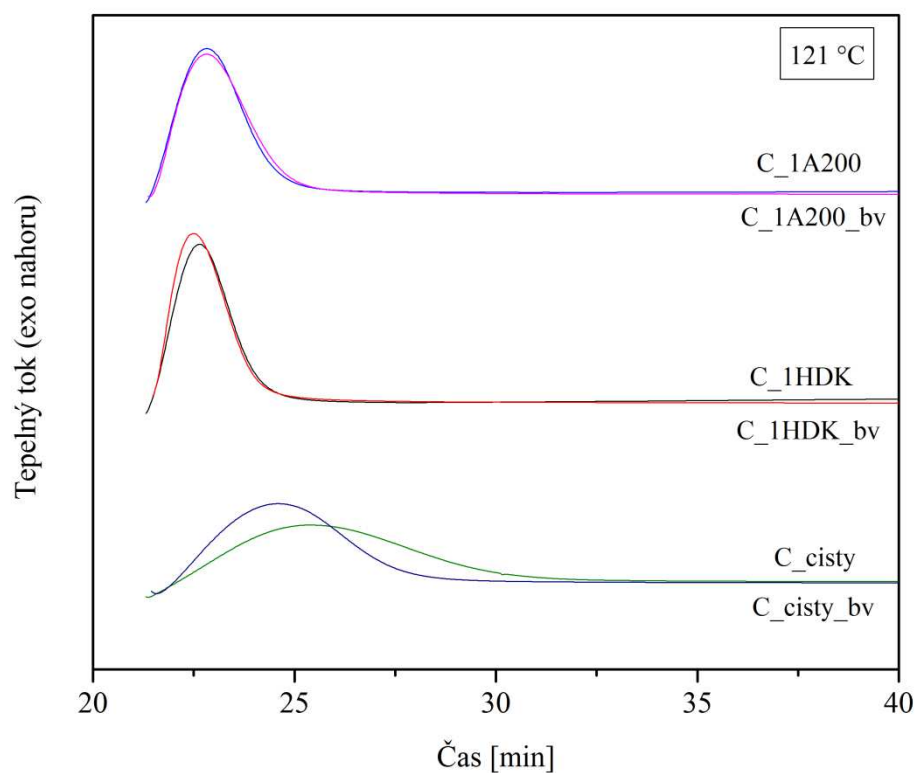
**Obr. 38:** Endtermické křivky 1. ohřevu vzorků v otevřených (bv) a uzavřených pánvičkách,



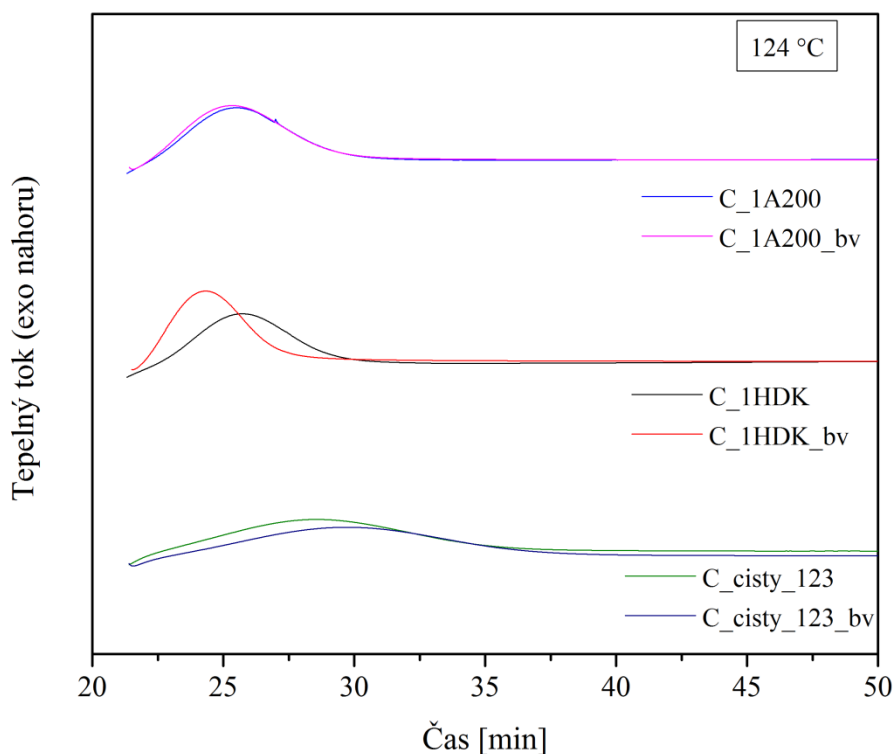
**Obr. 39:** Endtermické křivky 1. ohřevu vzorků na otevřených (bv) a uzavřených pánvičkách,



**Obr. 40:** Endotermické křivky 1. ohřevu vzorků na otevřených (bv) a uzavřených pánvičkách



**Obr. 41:** Exotermické křivky vzorků izotermicky krystalizovaných v otevřených (bv) a uzavřených pánvičkách, pro  $T_{ik} = 121\text{ °C}$



**Obr. 42:** Exotermické křivky vzorků izotermicky krystalizovaných v otevřených (bv) a uzavřených pánvičkách pro  $T_{ik} = 124\text{ °C}$

Ohřevem všech izotermicky zkrystalizovaných vzorků došlo ke vzniku dvou endotermických píků popř. náznaku druhého, způsobené přítomností dvou krystalografických struktur a to  $\gamma$  a  $\alpha$  fáze (obr. 43). Fázi  $\alpha$  přísluší vyšší  $T_m$ , fázi  $\gamma$  nižší [28]. Přítomnost  $\gamma$  fáze byla potvrzena XRD analýzou a její vznik byl pozorován také při sledování procesu izotermické krystalizace pod POM. Na existenci  $\gamma$  fáze upozornily také dendritické útvary pozorované pod CLSM.

Teplota tání fáze  $\alpha$  byla u všech zalisovaných vzorků krystalizovaných při nižší  $T_{ik}$  vyšší o  $3\text{ °C}$  ve srovnání s  $T_m$  původních lisovaných materiálů, protože řetězce mPP měly dostatek času se zorientovat do větších a patrně méně defektních krystalitů. Pro vyšší  $T_{ik}$  ( $125\text{ °C}$ ) se  $T_m$  zvedlo ještě o  $1\text{ °C}$  (tabulka 16). Teplota krystalizace se u jednotlivých vzorků zvýšila o  $1\text{ °C}$ , přičemž byl zachován vliv 2A200 u matrice E, která zvýšila  $T_c$  ze  $111/112\text{ °C}$  na  $114\text{ °C}$ . Krystalický podíl pro jednotlivé typy vzorků byl nižší o  $1\text{--}2\%$ , což může být vysvětleno tím, že při izotermické krystalizaci nedošlo k uspořádání všech řetězců, které jsou toho schopné. Je ale vidět, že s rostoucí  $T_{ik}$  stupeň krystalinity mírně roste. Kromě zmíněné siliky 2A200 u matrice E se typ a množství siliky na entalpických hodnotách neprojevil.

U vzorků měřených po izotermické krystalizaci a následném leptu došlo k mírnému zvýšení  $T_m$  (tabulka 16), což může být připsáno sníženému podílu amorfní fáze jako důsledku leptání. Bylo zjištěno, že odleptáním došlo ke ztrátě hmotnosti vzorku v průměru o  $0,1\text{ mg}$ . Hodnota  $T_c$  byla stejná, k mírnému snížení došlo pouze u E-1HDK při  $T_{ik} = 124\text{ °C}$ . Stupeň krystalického podílu nebyl ovlivněn.

Vzorky krystalizované v otevřeném systému vykazovaly DSC hodnoty stejné jako u všech předchozích vzorků pro stejnou  $T_{ik}$  a stejný typ a množství siliky.

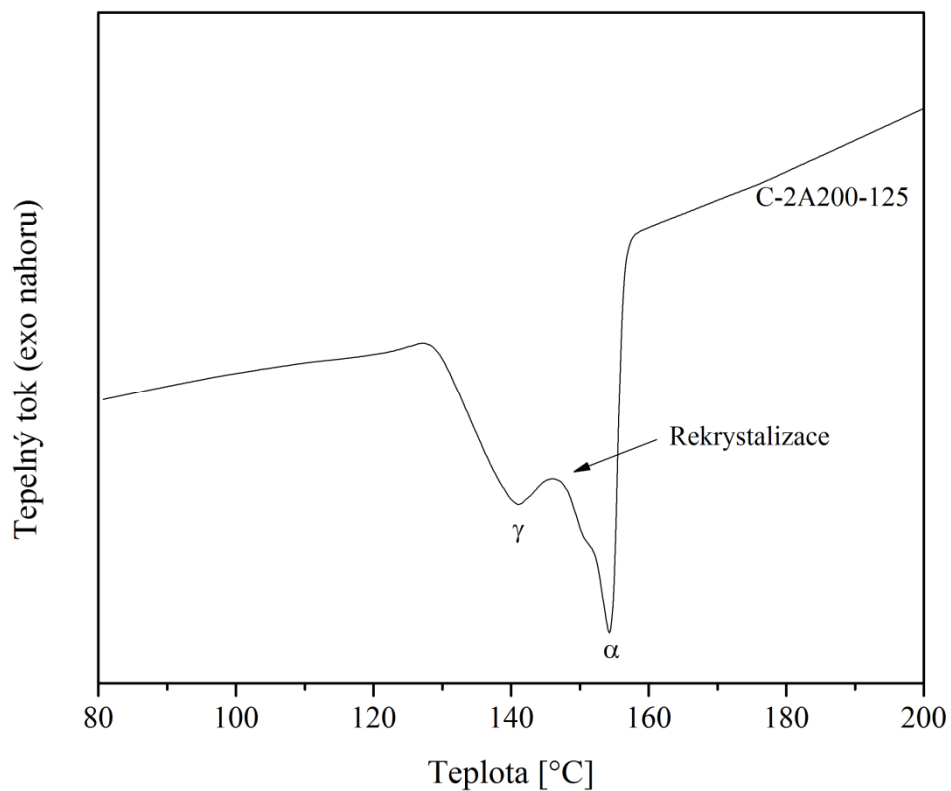
Endotermické křivky prvního ohřevu jsou pro vybrané vzorky prezentovány v obr. 44.

I z těchto DSC měření bylo dokázáno, že  $w_c$  nanokompozitů C bylo o 3–5 % nižší, než u nanokompozitů E.

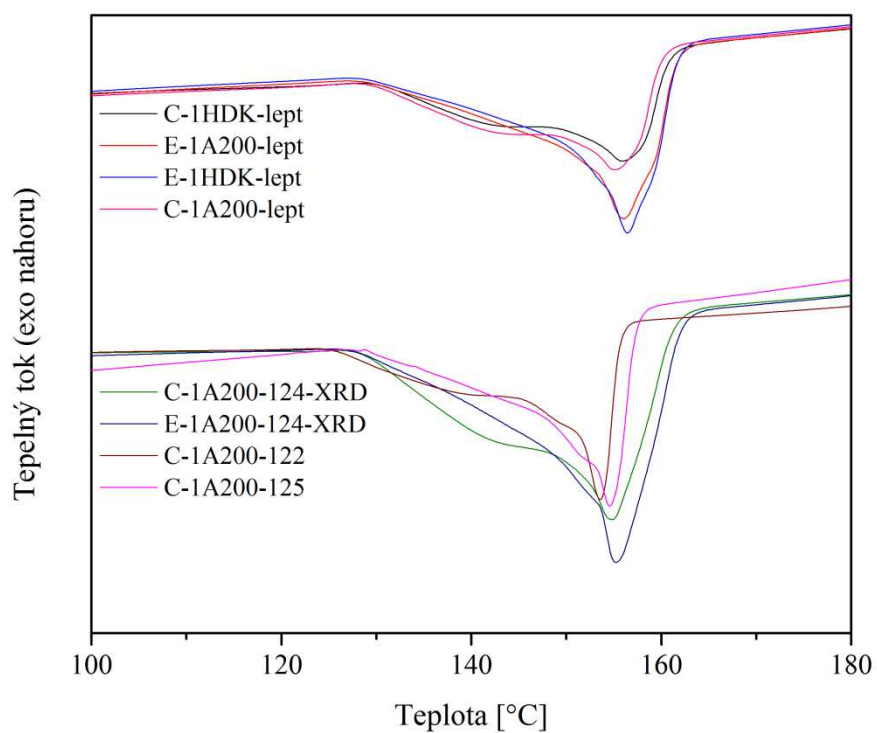
**Tabulka 16:** Teplota tání a teplota krystalizace vyjádřená z prvního ohřevu na DSC jako maximum endotermie a exotermie ( $T_m$ ,  $T_c$ ), a krystalický podíl matrice a nanokompozitů C a E po izotermické krystalizaci v otevřených pánvičkách a analýze XRD a v uzavřených pánvičkách a chemickém leptu a následném

vzorek	$\gamma$ fáze	$T_m$ [°C]	$T_c$ [°C]	$w_c$ [%]
C-1HDK-122	X	153,5	111,7	46,1
C-1A200-122	X	153,7	111,9	47,0
C-2A200-122	X	154,2	111,4	44,8
C-2A200-125	X	154,3	111,0	46,7
E-1HDK-122	(X)	154,3	111,1	49,4
E-1HDK-125	(X)	155,8	111,1	52,0
E-2HDK-122	(X)	154,5	111,9	50,6
E-2HDK-125	(X)	155,5	111,9	50,8
E-1A200-125	(X)	154,6	110,7	50,5
E-1A200-123	(X)	155,6	111,8	49,4
E-2A200-122	(X)	154,7	113,9	49,7
E-2A200-125	(X)	155,8	114,1	49,9
C-1HDK-124-lept	146,9	156,0	111,9	45,1
C-1A200-124- lept	147,3	155,3	111,4	47,1
E-1HDK-124- lept	(X)	156,5	110,2	49,0
E-1A200-124- lept	(X)	156,1	110,7	48,9
C-cisty-123-XRD	X	154,5	109,2	47,4
C-1HDK-124-XRD	X	155,1	111,9	47,3
C-1A200-124-XRD	X	155,0	110,9	47,0
E-1A200-124-XRD	(X)	155,3	111,2	52,0
E-1HDK-124-XRD	(X)	155,1	110,7	52,6

Vysvětlivky: X- endotermická křivka  $\gamma$  fáze je přítomná; (X)- pouze náznak endotermické křivky dané menším množstvím  $\gamma$  fáze



**Obr. 43:** Endotermická křivka s g a a fází pro vzorek C-A200-125



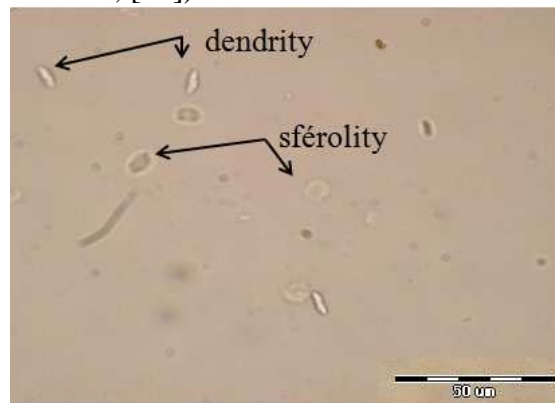
**Obr. 44:** Endotermické křivky 1. ohřevu nanokompozitů C a E po izotermické krystalizaci v otevřených pánvičkách po měření na XRD a v uzavřených pánvičkách po chemickém leptu

### 4.3. Izotermická krystalizace

#### 4.3.1. Polarizační optický mikroskop – Rychlost růstu sférolitů

Pozorováním in-situ izotermické krystalizace na POM bylo prokázáno, že ve všech testovaných vzorcích došlo ke vzniku menšího nebo většího množství  $\gamma$  fáze (obr. 45–51), což bylo prokázáno XRD analýzou (kapitola 4.2.1). Jak je zřejmé z obr. 45 a 46,  $\gamma$  fáze vznikala vedle  $\alpha$  fáze už od začátku růstu a morfologicky se projevila vznikem „tyčinek“, které z počátku rostly ve směru délky a později, pokud měly prostor, se zaoblily, až se uzavřely do kulového tvaru (dendritický růst sférolitu, [14]).

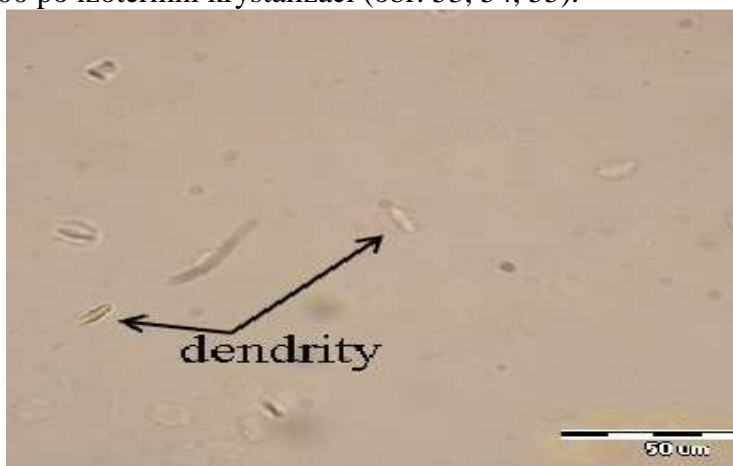
Zárodky  $\alpha$  fáze rostly od počátku všemi směry a tvořily radiální sférolity. Zřetelně menší množství  $\gamma$  fáze vzniklo u E nanokompozitů pro oba typy siliky, jak prokázala také XRD analýza (kapitola 4.2.1). Morfologické útvary  $\gamma$  fáze byly od  $\alpha$  fáze dobře rozlišitelné nejenom tvarem v počátcích růstu, ale i mnohem vyšším kontrastem, který byl zřejmý i pod zkříženými polarizátory na konci krystalizace (obr. 52). Je třeba ale zmínit, že  $\gamma$  fáze často roste na zárodcích  $\alpha$  a po krystalizaci není úplně jednoduché jednotlivé fáze od sebe odlišit.



Obr. 45: Snímek sférolitů C-1HDK, 180 s, 128 °C; POM

Ze snímků 47, 48 a 50 je zřejmé, že oba typy siliky působí pro matrici C jako nukleační činidlo, protože vždy vzniklo větší množství sférolitů. Z pozorování lze konstatovat, že menší množství obou typů siliky vedlo ke vzniku většího množství sférolitů, což může být odůvodněno rovnoměrnějším rozmístěním siliky a/nebo vznikem agregátů pro vyšší obsah siliky. Oba typy siliky působily jako silné nukleační činidlo a odhadem lze říci, že vzniklo dvakrát víc zárodků. Tato pozorování jsou zdokumentována na snímcích matrice C a nanokompozitů C-2A200 a E-2A200 po izotermní krystalizaci (obr. 53, 54, 55).

U matrice E rostly sférolity v přítomnosti obou typů siliky mnohem rychleji než v matrici C, jak je možné vidět ze srovnání snímků nanokompozitů C-2A200 a E-2A200 na obr. 50 a 51 pořízených v čase 400 s resp. 300 s od dosažení  $T_{ik}$ . Ze snímků 48 a 49 je také vidět, že 1HDK prokázala nižší nukleační aktivitu v matrici E ve srovnání s matricí C. U 2HDK byl trend opačný, i když ne tak rozdílný. Nukleační aktivita pro 1A200 byla vyšší u matrice E, pro 2A200 rozdíl není (obr. 50–51).



Obr. 46: Snímek sférolitů C-2A200, 160 s, 128 °C, POM

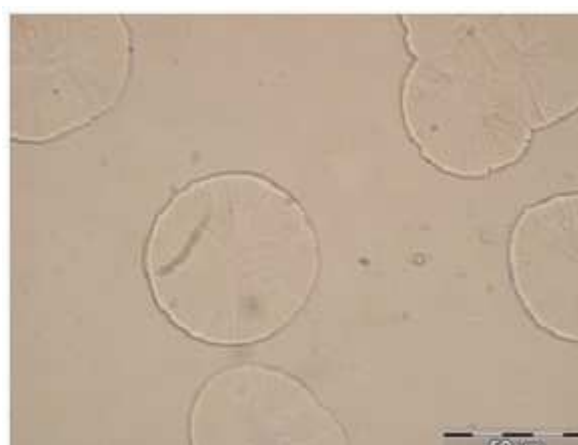




**Obr. 47:** Snímek sférolitu C-čisty, 400 s, 128 °C; POM



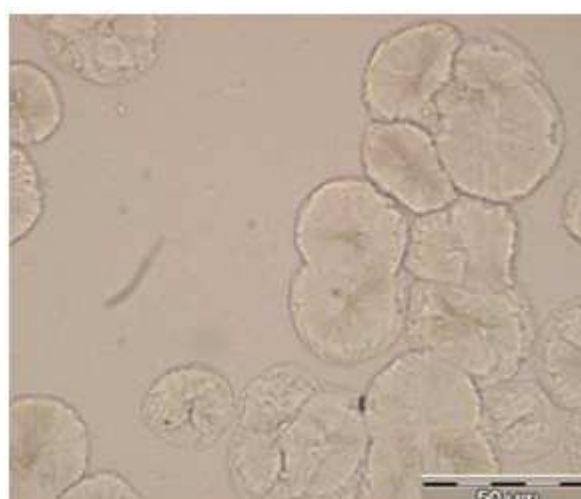
**Obr. 48:** Snímek sférolitu C-1HDK, 400 s, 128 °C; POM



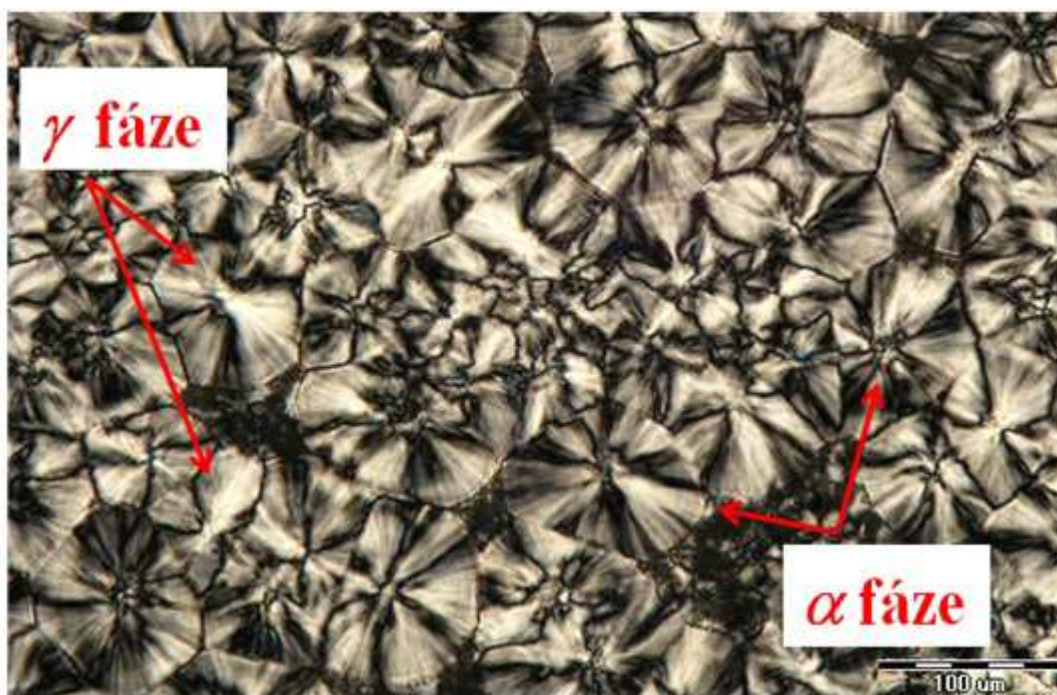
**Obr. 49:** Snímek sférolitu E-1HDK v 400 s, 128 °C; POM



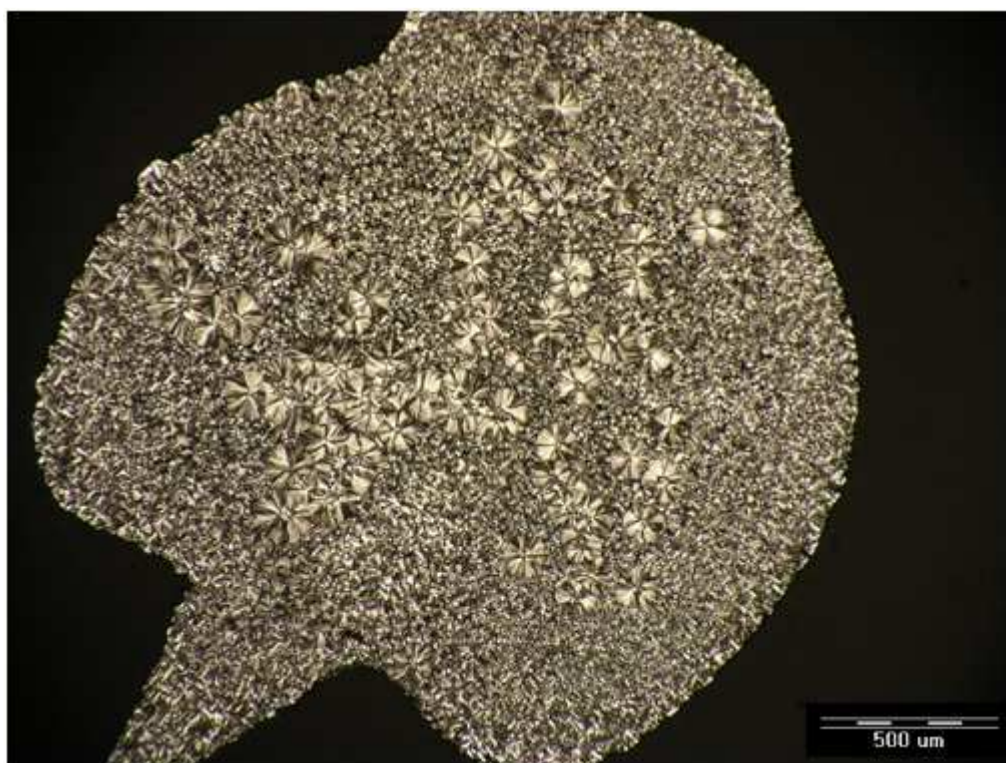
**Obr. 50:** Snímek sférolitu C-2A200, 400 s, 128 °C; POM



**Obr. 51:** Snímek sférolitu E-2A200, 300 s, 128 °C; POM

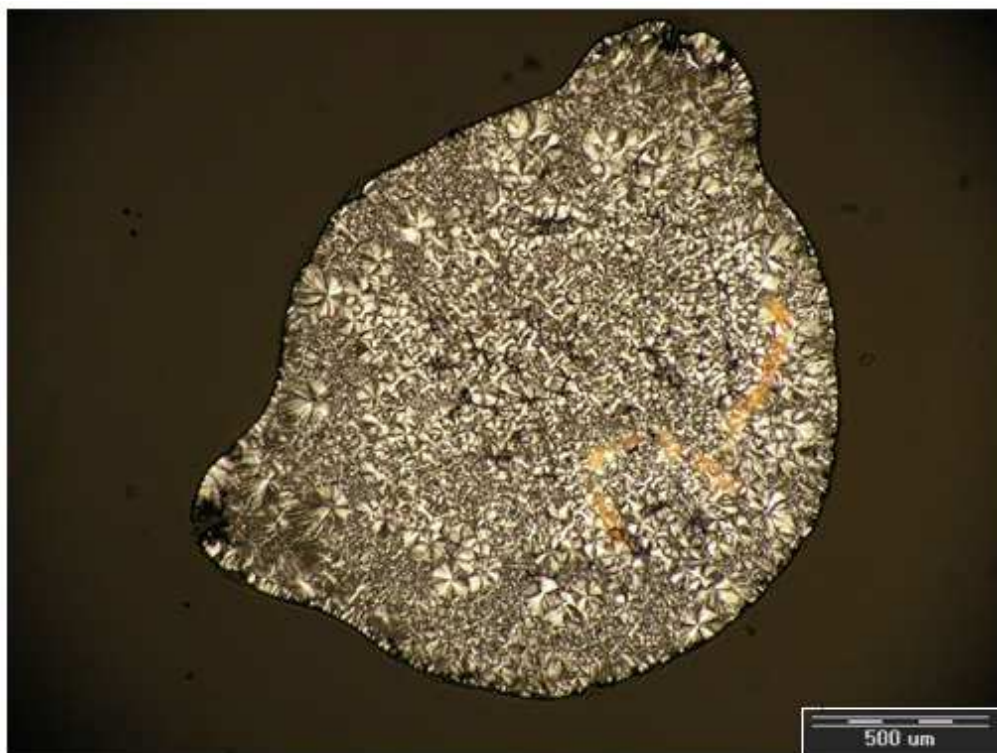


**Obr. 52:** Snímek vzorku matrice C-1A200 po izotermické krystalizaci při 128 °C a následném zchlazení, POM

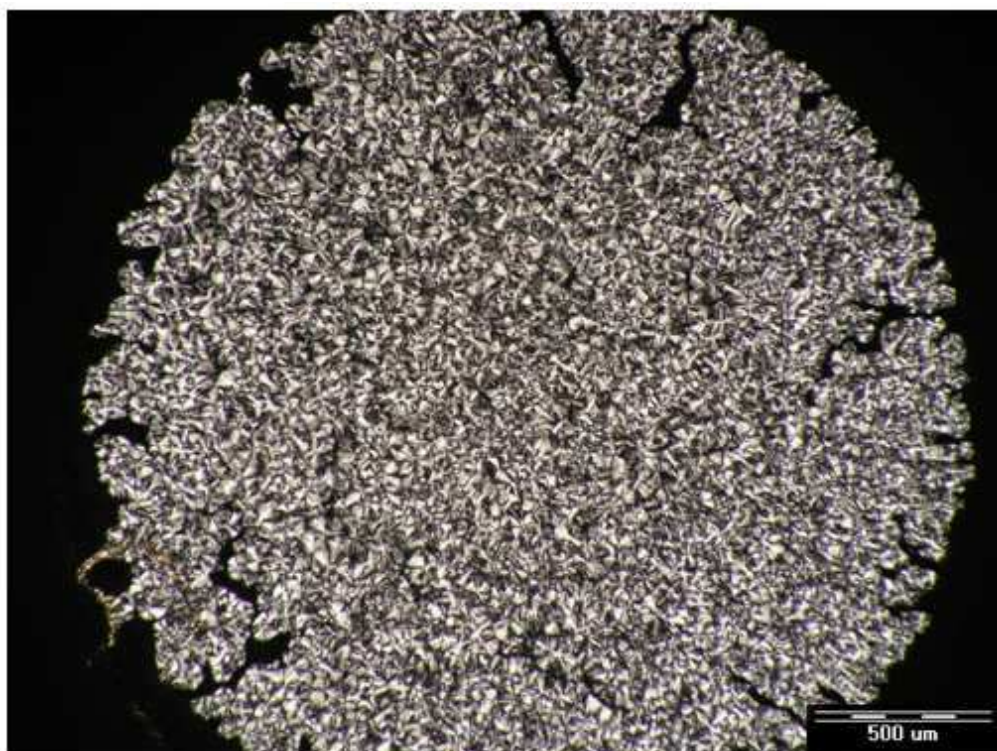


**Obr. 53:** Snímek vzorku matrice C po izotermické krystalizaci při 128 °C a následném zchlazení, POM





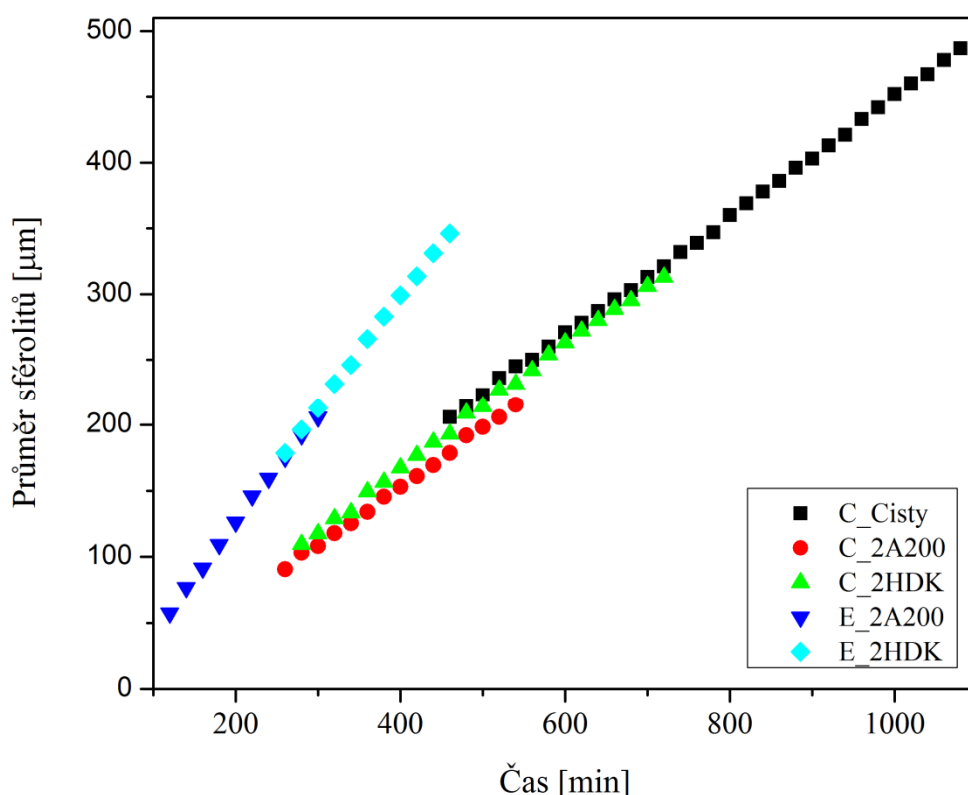
**Obr. 54:** Snímek vzorku matrice C-2A200 po izotermické krystalizaci při 128 °C a následném zchlazení, POM



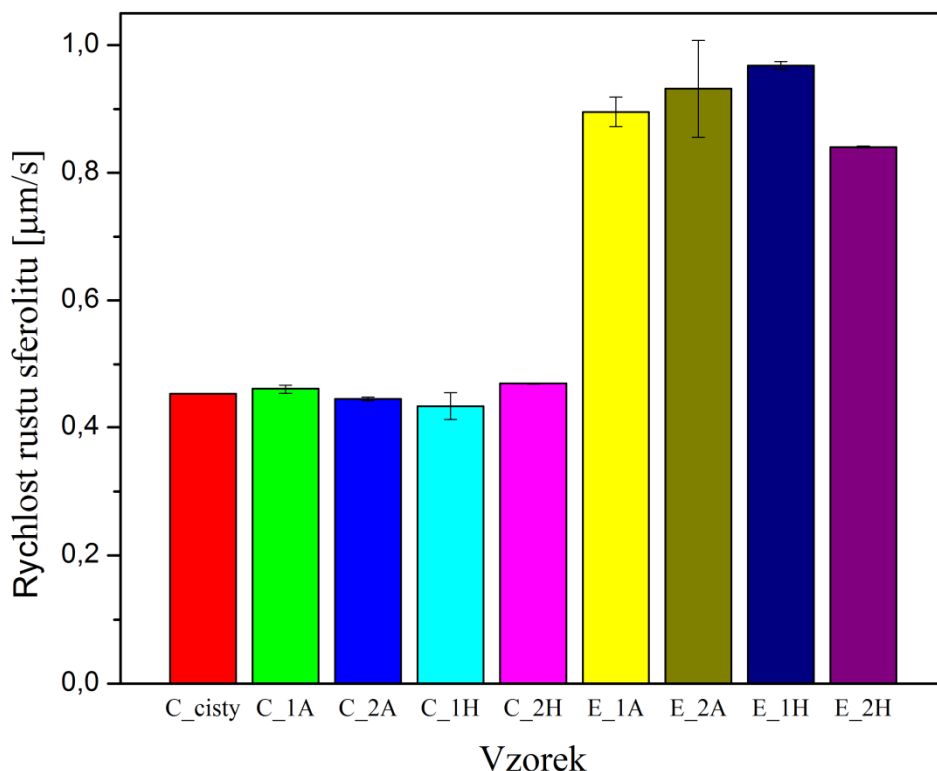
**Obr. 55:** Snímek vzorku matrice E-2A200 po izotermické krystalizaci při 128 °C a následném zchlazení, POM

Rychlost růstu byla proměřena u  $\alpha$  fáze aproximací kruhového obvodu na rostoucí sférolity. Dle předpokladu byl růst sférolitů do jejich prvního doteku lineární, jak je znázorněné na obr. 56 na příkladech matrice C a nanokompozitech plněných 2 % obou typů siliky. Už z tohoto grafu je zcela zřejmé, že kratší řetězce (matrice E) se uspořádaly mnohem rychleji, a to dvakrát rychleji, jak je zřejmé z obr. 57, kde jsou uvedené hodnoty rychlosti růstu radiálních sférolitů pro všechny vzorky. Pro matrici C ani jeden z typů siliky výrazně neovlivňuje rychlost jejího růstu, ale přece jen nižší obsah povrchově neupravené siliky (A200) a vyšší obsah povrchově upravené siliky (HDK) mírně zvýšil rychlost růstu sférolitů  $\alpha$ . U nanokompozitů E byla nejvyšší rychlost změřena u E-1HDK, ale pro velký rozptyl pro E-2A200 to nelze tvrdit s jistotou. Vzhledem ke skutečnému obsahu siliky zjištěnému TGA lze říci, že silika HDK způsobuje vysokou rychlost krystalizace matrice E pouze do 0,5 obj. %, zatímco rychlost krystalizace matrice v přítomnosti siliky A200 je vysoká i při jejím objemovém množství nad 1 obj. %.

Růst dendritického sférolitu nebylo možné změřit, protože v první polovině roste jenom délka a v druhé polovině jeho šířka.



**Obr. 56:** Rychlost růstu sférolitů vzorků při  $T_{ik} = 128\text{ °C}$

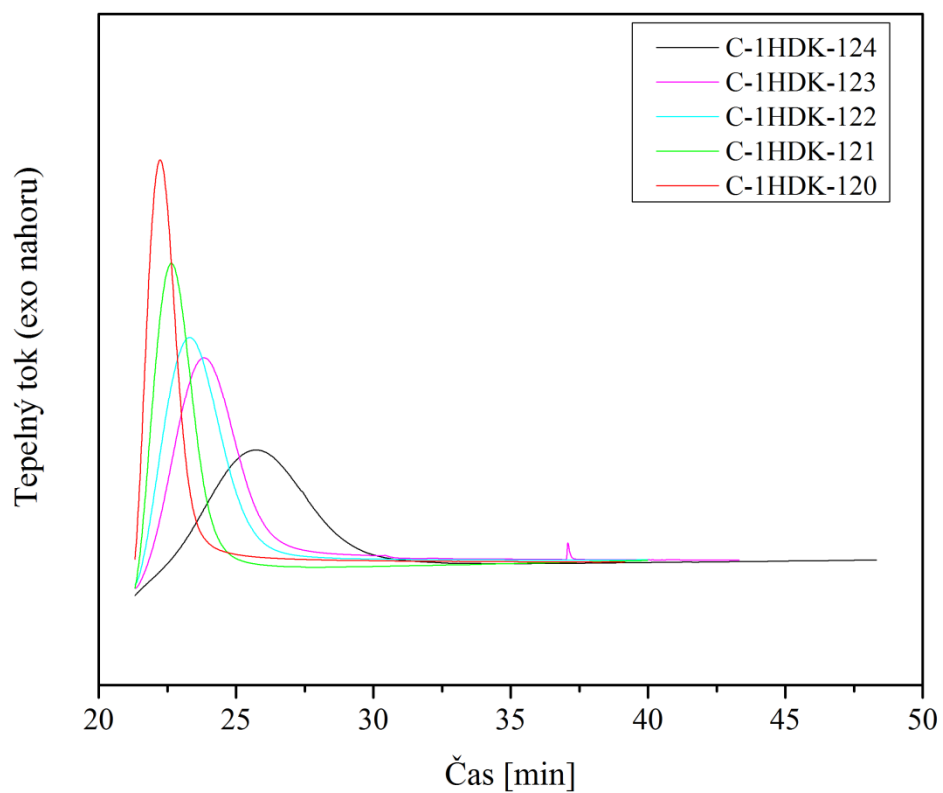


**Obr. 57:** Rychlost růstu sférolitů všech vzorků při  $T_{ik} = 128\text{ °C}$

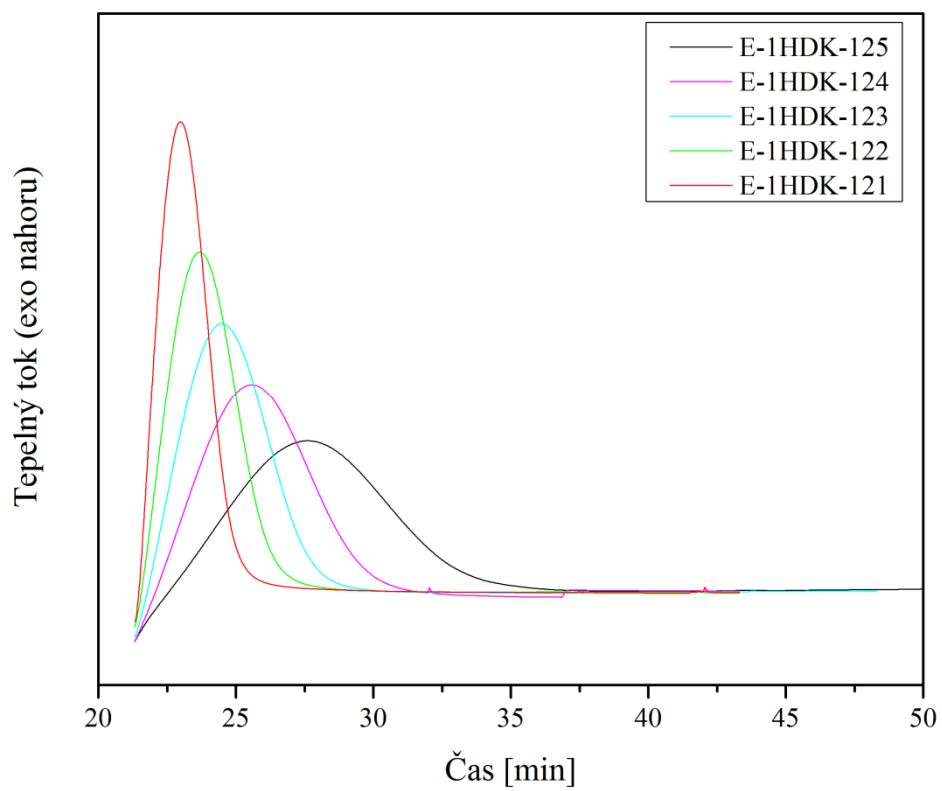
#### 4.3.2 – Diferenční kompenzační kalorimetrie – nárůst krystalického podílu v čase

Časové záznamy nárůstu krystalické fáze u nanokompozitů C-1HDK a E-1HDK v plném rozsahu  $T_{ik}$  jsou uvedené na obr. 58 a 59. Z nich je zřejmé, že se výška exotermie snižuje a tato se rozšiřuje s rostoucí  $T_{ik}$ , což znamená, že se rychlost krystalizace zpomaluje spolu s náběhem krystalizačního děje. Jedná se o charakteristický jev kalorimetrického izotermického procesu.

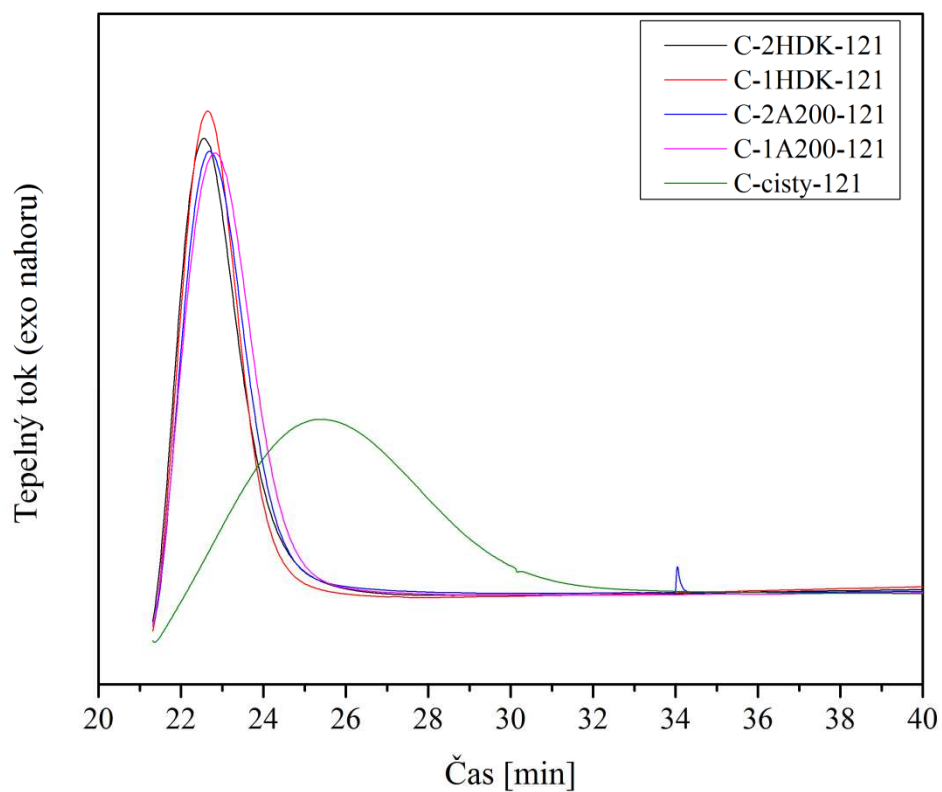
Srovnáním izotermických křivek matrice C a jejích nanokompozitů při  $T_{ik} = 121\text{ °C}$  je zřejmý nukleační efekt siliky (obr. 60), kdy krystalizace naběhla mnohem dříve a je vidět prudký nárůst krystalizačního děje. Typ a množství siliky měl na krystalizační děj malý efekt, i když je zřetelně vidět, že krystalizace probíhala rychleji za přítomnosti siliky HDK. Množství siliky se ukázalo být zanedbatelné. S rostoucí  $T_{ik}$  se časový rozdíl v začátku krystalizace matrice C a jejích nanokompozitů včetně nanokompozitů E snižuje, ale vliv typu a množství siliky se nemění. Je ale třeba zmínit, že větší nukleační vliv na matrici C má silika A200, protože krystalizační děj byl při  $T_{ik} = 120\text{ °C}$  mnohem rychlejší než u stejné  $T_{ik}$  pro siliku HDK (křivka byla neúplná a nebylo možné ji vyhodnotit).



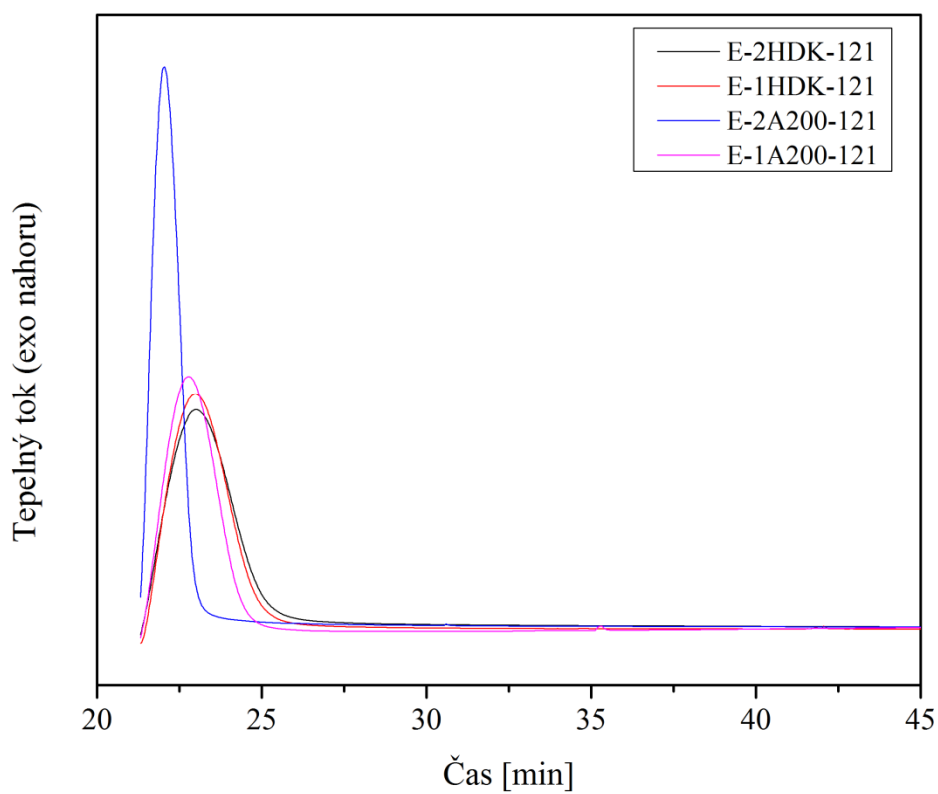
**Obr. 58:** Izotermické křivky nanokompozitů C-1HDK při různých  $T_{ik}$



**Obr. 59:** Izotermické křivky nanokompozitů E-1HDK při různých  $T_{ik}$



**Obr. 60:** Izotermické křivky nanokompozitů C a čisté matrice při  $T_{ik} = 121\text{ }^{\circ}\text{C}$



**Obr. 61:** Izotermické křivky nanokompozitů E při  $T_{ik} = 121\text{ }^{\circ}\text{C}$

U matrice E pro  $T_{ik} = 121\text{ }^{\circ}\text{C}$  krystalizační děj velmi urychlila silika 2A200 (obr. 61), ve srovnání s polovičním množstvím (1 %). Nízké množství HDK (do 1 %) rychlost krystalizace ve srovnání s 1A200 nezměnilo. Posoudit rychlost krystalizace pro 2HDK není možné, protože skutečný obsah siliky byl 1 %. Pro  $T_{ik} = 124\text{ }^{\circ}\text{C}$  je trend podobný, ale vyšší obsah siliky HDK krystalizační proces urychlil. Nukleační efekt 2A200 v matrici E se projevil vyšší  $T_m$ ,  $T_c$  a  $w_c$ . Popsané rozdíly ve tvarech izotermických křivek odrážející rozdílnou kinetiku krystalizace jsou pro všechny vzorky vyjádřeny parametry Avramiho rovnice v tabulkách 17 a 18.

Příklad exotermie časové závislosti nárůstu krystalického podílu pro vzorek E-1HDK pro  $T_{ik} = 121\text{ }^{\circ}\text{C}$  proložený matematickou funkcí Avramiho rovnice je ukázaný na obr. 62. Už z něho je zřejmé, že matematický model neproložil experimentální data v celém rozsahu. O tom svědčí hodnoty koeficientů spolehlivosti ( $R$ ), uvedené v tabulkách 17 a 18, které pro jednotlivé vzorky dosáhly maximální hodnoty 0,999 a to pouze pro nízké  $T_{ik}$ . Se zvyšující se  $T_{ik}$  došlo k poklesu hodnoty  $R$  a to až na hodnotu 0,99. Důvodem byla deformace izotermické křivky především v jejím počátku, jak je patrné z obr. 58 pro  $T_{ik} = 124\text{ }^{\circ}\text{C}$  pro matrici C. Zdá se, že počátek křivky v sobě zahrnuje dva krystalické děje, velmi pravděpodobně konkurenční růst fáze  $\alpha$  a  $\gamma$ . K oddělení a řešení kinetiky obou fází by bylo nutné použít složitější matematický model, což by bylo nad rámec této práce.

Veškerá naměřená data byla proložena Avramiho funkcí a parametry této funkce jsou pro všechny změřené vzorky uvedené v tabulkách 17 a 18. Z ní je zřejmé, že předexponenciální faktor je velmi podobný u všech vzorků a s teplotou  $T_{ik}$  se mění málo. Parametr  $k$ , který souvisí s nukleací, vždy významně klesá s rostoucí  $T_{ik}$  v rámci jednoho vzorku, což znamená, že nukleace probíhá pomaleji, ale mění se v závislosti na typu a množství siliky a matrice. Pro  $T_{ik} = 121\text{ }^{\circ}\text{C}$  se parametr  $k$  po přidavku siliky 1HDK zvýšil 8krát, 1A200 7krát. S rostoucím množstvím siliky se zvýšil ještě více, což číselně dokazuje nukleační vliv siliky. Pro  $T_{ik} = 123\text{ }^{\circ}\text{C}$  se parametr  $k$  po přidavku siliky 1HDK zvýšil 7krát, 1A200 6krát. S rostoucím množstvím siliky se zvýšil ještě více, což opět číselně dokazuje nukleační vliv siliky i pro vyšší  $T_{ik}$ .

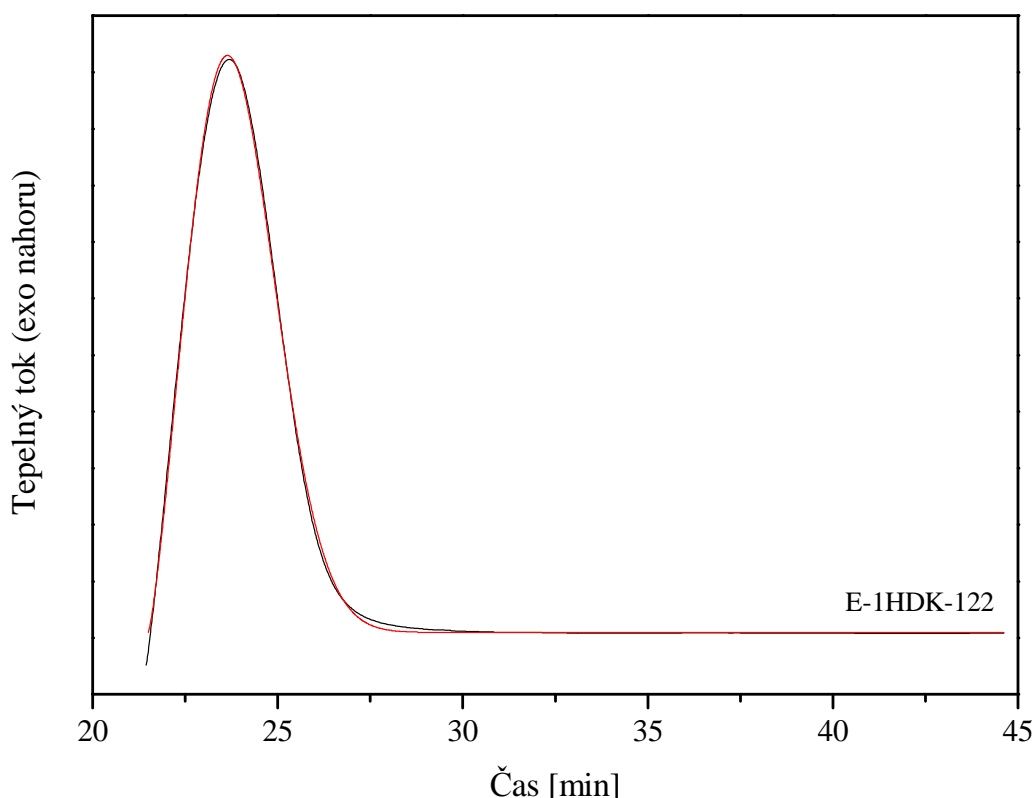
U matrice E byl opět číselně prokázán nukleační vliv 2A200, kdy parametr  $k$  byl 4krát vyšší ve srovnání s 1A200 pro  $T_{ik} = 121$  a  $123\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Z měření plyne, že při obsahu siliky do 1 % je větší nukleační vliv HDK.

Pro srovnání rychlosti krystalizace je možné použít poločas krystalizace vyjádřený v tabulce 17 a 18 jako  $t_{1/2}$  a  $\tau_{1/2}$ . Rychlost krystalizace vzrostla s rostoucí  $T_{ik}$  (od nejnižší po nejvyšší testovanou) v rámci daného typu materiálu 3krát u matrice C a C-1A200, E-2HDK, 4krát u C-2A200, C-1HDK, C-2HDK, 5krát pro E-1A200, E-2A200, 3,5krát pro E-1HDK. Přídavek obou typů siliky k matrici C snížil rychlost krystalizace 2–3krát, přičemž vždy více pro HDK a také vyšší obsah siliky. Vyšší rozdíl v rychlosti krystalizace byl pro nižší  $T_{ik}$ . V rámci matrice E byla rychlost krystalizace nejnižší pro siliku A200, přičemž nižší byla pro 2A200. Velmi podobný obsah siliky HDK v rámci  $T_{ik}$  rychlost krystalizace příliš neovlivnil a v závislosti na  $T_{ik}$  byla rychlost krystalizace vyšší o 50–20 % (nižší  $T_{ik}$  – vyšší  $T_{ik}$ ) pro poloviční obsah siliky ve srovnání s nanokompozity C.

Při srovnání vlivu stejného množství a typu siliku na krystalizační proces obou matric lze srovnat pouze kompozity 1HDK, kde byla rychlost krystalizace vyšší pro nanokompozity E o 15 % pro  $T_{ik} = 121\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ale pro  $T_{ik} = 124\text{ }^{\circ}\text{C}$  pouze o 5 %. U 2HDK nanokompozitů je rychlost krystalizace vyšší pro matrici E pro  $T_{ik} = 121\text{ }^{\circ}\text{C}$  i když tato obsahuje o 30 % méně siliky než matrice C, ale pro  $T_{ik} = 124\text{ }^{\circ}\text{C}$  je tomu naopak. U nanokompozitů se silikou A200,



které je o 18 % více v matrici E byla rychlost krystalizace vždy nižší o cca 40 % pro všechny  $T_{ik}$ . Pro nanokompozity 1A200 byla rychlost krystalizace vyšší pro matrici E, která obsahovala o 30 % více siliky pro  $T_{ik} = 123\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pak byla nižší. Ze všech získaných výsledků je zřejmé, že silika ovlivňuje jak proces nukleace, tak proces růstu, ale velmi nutné je připravit vzorky o stejném množství siliky. Také je zřejmé, že rychlost krystalizace jednorozměrné a dvourozměrné probíhá jinak, protože sférolity rostly vždy rychleji v matrici E; trend vlivu typu a množství siliky ale zůstal stejný pro jednotlivé matrice za předpokladu, že rychlost růstu  $\alpha$  fáze byla stejná jako pro fázi  $\gamma$ . Proces nukleace ale stejný nebude.



**Obr. 62:** Exotermická křivka izotermní krystalizace nanokompozitu E-1HDK proložená matematickou funkcí Avramiho rovnice

Vzhledem k tomu, že nukleace nebyla čistě termální ani atermální, i když spíše inklinovala k procesu atermálnímu pro všechny typy testovaných vzorků, jak bylo zjištěno z izotermické krystalizace pod POM, není možné se zcela přesně vyjádřit k rychlost určujícímu mechanismu růstu. Srovnáním parametrů  $n$ , které jak pro matrici C, tak pro všechny typy nanokompozitů dosahovaly hodnot 2,2–2,7 víceméně bez ohledu na  $T_{ik}$  lze ale závěrem říci, že mechanismem určujícím rychlost krystalizace je transport krystalizující látky ke krystalitu (difuze).

**Tabulka 17:** Parametry  $A$ ,  $k$ ,  $n$  a  $R$  zjištěné z Avramiho rovnice a vyjádřené hodnoty  $t_{1/2}$  a  $\tau_{1/2}$  pro matrici C a její nanokompozity

Vzorky	A	k	n	R	$t_{1/2}$	$\tau_{1/2}$
C-cisty-119	1,242	0,179	2,364	0,999	0,564	1,773
C-cisty-120	1,325	0,146	1,851	0,997	0,431	2,319
<b>C-cisty-121</b>	<b>1,302</b>	<b>0,042</b>	<b>2,121</b>	<b>0,995</b>	<b>0,265</b>	<b>3,770</b>
C-cisty-122	1,348	0,007	2,434	0,998	0,150	6,671
<b>C-cisty-123</b>	<b>1,234</b>	<b>0,013</b>	<b>2,348</b>	<b>0,995</b>	<b>0,186</b>	<b>5,471</b>
<b>C-1A200-121</b>	<b>1,249</b>	<b>0,281</b>	<b>2,234</b>	<b>0,999</b>	<b>0,668</b>	<b>1,497</b>
C-1A200-122	1,237	0,179	2,200	0,997	0,541	1,850
<b>C-1A200-123</b>	<b>1,271</b>	<b>0,059</b>	<b>2,367</b>	<b>0,997</b>	<b>0,354</b>	<b>2,827</b>
C-1A200-124	1,226	0,028	2,450	0,997	0,271	3,690
C-1A200-125	1,250	0,016	2,408	0,995	0,210	4,760
<b>C-2A200-121</b>	<b>1,149</b>	<b>0,363</b>	<b>2,167</b>	<b>0,999</b>	<b>0,742</b>	<b>1,347</b>
C-2A200-122	1,150	0,194	2,318	0,999	0,577	1,734
<b>C-2A200-123</b>	<b>1,164</b>	<b>0,070</b>	<b>2,376</b>	<b>0,999</b>	<b>0,382</b>	<b>2,617</b>
C-2A200-124	1,092	0,039	2,360	0,999	0,295	3,386
C-2A200-125	1,137	0,008	2,627	0,993	0,179	5,571
C-1HDK-120	1,175	0,815	2,106	0,998	1,080	0,926
<b>C-1HDK-121</b>	<b>1,156</b>	<b>0,336</b>	<b>2,389</b>	<b>0,999</b>	<b>0,739</b>	<b>1,354</b>
C-1HDK-122	1,263	0,139	2,351	0,999	0,505	1,980
<b>C-1HDK-123</b>	<b>1,222</b>	<b>0,072</b>	<b>2,634</b>	<b>0,993</b>	<b>0,423</b>	<b>2,362</b>
C-1HDK-124	1,075	0,018	2,715	0,997	0,262	3,810
C-2HDK-120	1,196	0,649	2,052	0,997	0,968	1,033
<b>C-2HDK-121</b>	<b>1,148</b>	<b>0,436</b>	<b>2,040</b>	<b>0,998</b>	<b>0,796</b>	<b>1,256</b>
C-2HDK-122	1,214	0,017	2,208	0,998	0,186	5,375
<b>C-2HDK-123</b>	<b>1,132</b>	<b>0,084</b>	<b>2,233</b>	<b>0,995</b>	<b>0,388</b>	<b>2,575</b>
C-2HDK-124	1,028	0,030	2,287	0,993	0,253	3,945

**Tabulka 18:** Parametry  $A$ ,  $k$ ,  $n$  a  $R$  zjištěné z Avramiho rovnice a vyjádřené hodnoty  $t_{1/2}$  a  $\tau_{1/2}$  pro nanokompozity E

Vzorky	A	k	n	R	$t_{1/2}$	$\tau_{1/2}$
E-1A200-120	1,196	0,843	2,388	0,999	1,085	0,921
<b>E-1A200-121</b>	<b>1,148</b>	<b>0,232</b>	<b>2,467</b>	<b>0,999</b>	<b>0,641</b>	<b>1,559</b>
E-1A200-122	1,214	0,178	2,320	0,999	0,556	1,798
<b>E-1A200-123</b>	<b>1,132</b>	<b>0,042</b>	<b>2,462</b>	<b>0,992</b>	<b>0,321</b>	<b>3,116</b>
E-1A200-124	1,028	0,029	2,507	0,994	0,282	3,551
E-1A200-125	1,476	0,016	2,468	0,997	0,216	4,638
E-2A200-120	1,308	2,001	2,530	0,999	1,520	0,658
<b>E-2A200-121</b>	<b>1,619</b>	<b>1,062</b>	<b>2,505</b>	<b>0,999</b>	<b>1,186</b>	<b>0,843</b>
E-2A200-122	1,208	0,510	2,598	0,999	0,889	1,125
<b>E-2A200-123</b>	<b>1,496</b>	<b>0,196</b>	<b>2,595</b>	<b>0,999</b>	<b>0,615</b>	<b>1,627</b>
E-2A200-124	1,300	0,080	2,671	0,999	0,445	2,245
E-2A200-125	1,461	0,030	2,686	0,999	0,310	3,227
<b>E-1HDK-121</b>	<b>1,472</b>	<b>0,235</b>	<b>2,220</b>	<b>0,999</b>	<b>0,614</b>	<b>1,629</b>
E-1HDK-122	1,456	0,096	2,332	0,999	0,429	2,332
<b>E-1HDK-123</b>	<b>1,462</b>	<b>0,046</b>	<b>2,420</b>	<b>0,999</b>	<b>0,327</b>	<b>3,061</b>
E-1HDK-124	1,443	0,022	2,493	0,997	0,250	4,006
E-1HDK-125	1,434	0,009	2,502	0,993	0,178	5,603
<b>E-2HDK-121</b>	<b>1,464</b>	<b>0,177</b>	<b>2,289</b>	<b>0,999</b>	<b>0,550</b>	<b>1,817</b>
E-2HDK-122	1,312	0,116	2,394	0,997	0,474	2,109
<b>E-2HDK-123</b>	<b>1,302</b>	<b>0,050</b>	<b>2,457</b>	<b>0,992</b>	<b>0,343</b>	<b>2,912</b>
E-2HDK-124	1,435	0,037	2,384	0,999	0,292	3,425
E-2HDK-125	1,355	0,010	2,556	0,997	0,192	5,195

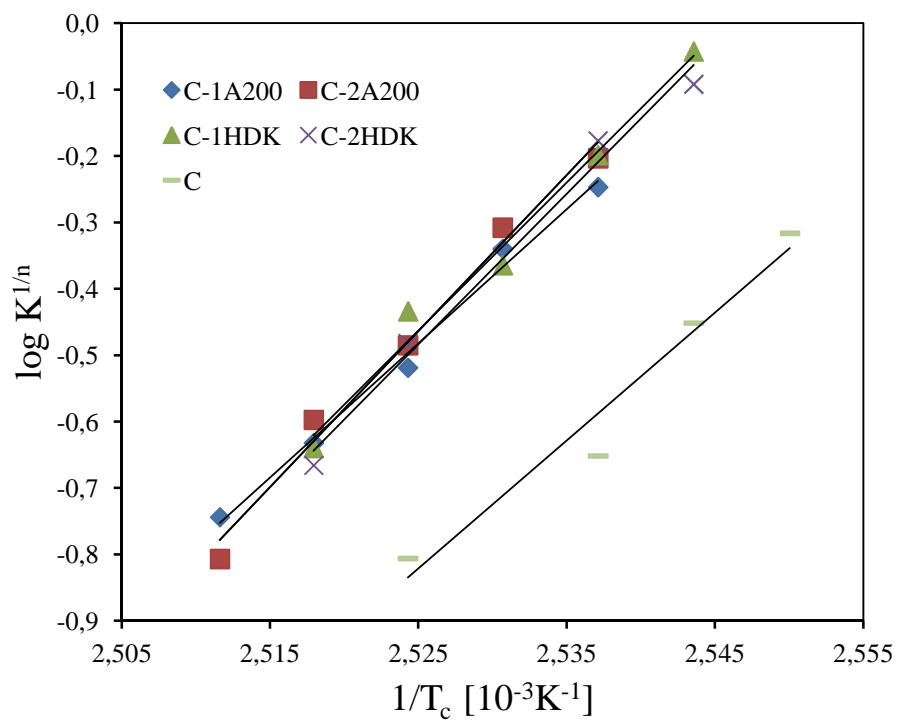
Parametry Avramiho rovnice byly dále zpracované pro výpočet aktivační energie ( $E_a$ ) izotermického krystalizačního procesu dle vztahu [29, 30]

$$k^{1/n} = k_0 \exp \left( -\frac{\Delta E_a}{RT_{ik}} \right) \quad (5)$$

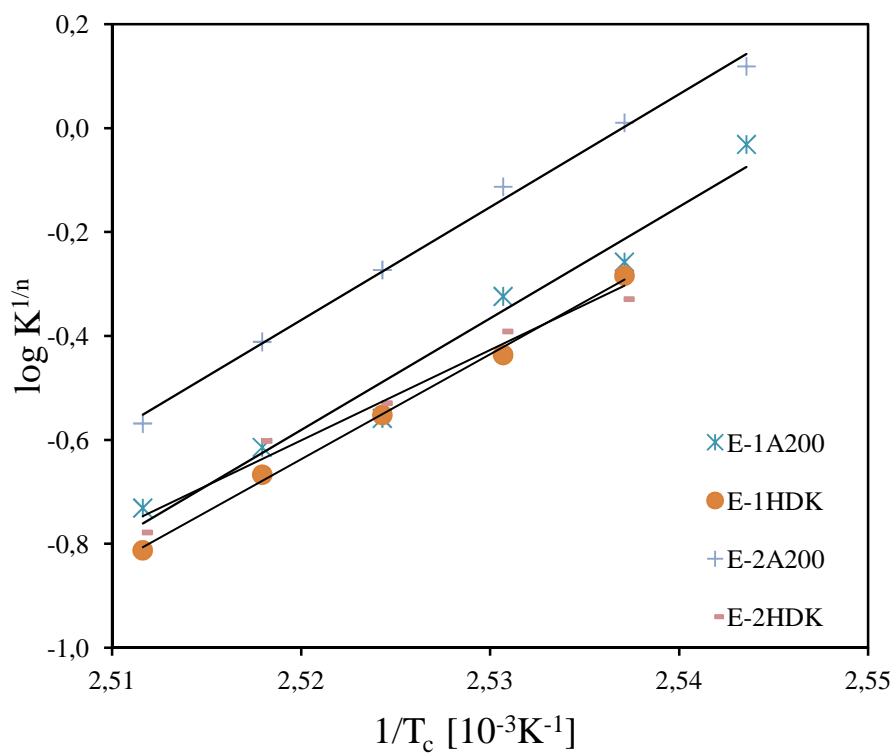
kde  $k_0$  je teplotně nezávislý předexponenciální faktor a  $R$  je plynová konstanta. Aktivační energie byla vyjádřena ze směrnice dat proložených lineární křivkou (obr. 63 a 64). Její hodnoty udává tabulka 19. Energie aktivačního procesu krystalizace nanokompozitu C-1A200 se ve srovnání s čistou maticí C téměř nezměnila, ale pro ostatní nanokompozity E se zvýšila o 15–20 %. Podobně vysoká aktivační energie byla potřeba pro aktivaci krystalizace E-A200 nanokompozitů. Energie pro aktivaci krystalizace E-1HDK byla stejná jako pro C-1A200, ale pro E-2HDK byla nižší než pro čistou maticí C.

**Tabulka 19:** Vypočtené hodnoty  $E_a$  matici C a jejích nanokompozitů a nanokompozitů E

Vzorek	C-cisty	C-1A200	C-2A200	C-1HDK	C-2HDK	E-1A200	E-2A200	E-1HDK	E-2HDK
$E_a$ [kJ/mol]	160,2	167,9	195,2	185,7	188,6	178,7	180,7	168,0	144,6



**Obr. 63:** Graf pro vyhodnocení  $E_a$  pro izotermickou krystalizaci pro matrici C a její nanokompozity



**Obr. 64:** Graf pro vyhodnocení  $E_a$  pro izotermickou krystalizaci pro nanokompozity E

## 5 Závěr

V této diplomové práci byl sledován vliv molekulové hmotnosti dvou PP metocenového typu (mPP-C, mPP-E) na izotermickou krystalizaci (IK) jeho nanokompozitů plněných silikou s povrchovou úpravou (HDK) a bez ní (A200) ve dvou objemových množstvích, 1 a 2 %, na DSC a in-situ pomocí polarizačního optického mikroskopu (POM).

Skutečný obsah siliky HDK byl v obou typech mPP poloviční; obsah siliky A200 byl v matrici C nižší o 30 % pro obě množství, pouze v matrici E byl 1 a 2 %. Přídavek siliky zvýšil tepelnou stabilitu nanokompozitů, především pro E-2A200.

Řetězce mPP se v obou typech matric uspořádaly do struktury  $\alpha$ , ale v malém množství byla už ve výchozích nanokompozitech přítomná  $\gamma$  fáze. Její vznik podpořil proces IK, přičemž její obsah rostl s teplotou izotermické krystalizace ( $T_{ik}$ ) pro oba typy mPP. Fáze  $\gamma$  vznikala vždy ochotněji v přítomnosti matrice s vyšší molekulovou hmotností (C). Typ a množství siliky neměl na vznik  $\gamma$  fáze výrazný vliv kromě siliky 2A200 v matrici E. Přítomnost  $\gamma$  fáze byla prokázána při IK pozorované pod POM, ale také v nadmolekulární struktuře volně krystalizovaných i odleptaných povrchů vzorků, dále metodou XRD a DSC. Teplota tání ( $T_m$ ) fáze  $\gamma$  byla o 8 °C nižší jak fáze  $\alpha$ , která byla ale vyšší o 5 °C oproti původním nanokompozitům, protože řetězce měly dostatečný čas uspořádat se do dokonalejších krystalitů během IK. Výsledky z DSC také ukázaly rozdílný tvar endotermických křivek tání a exotermických křivek IK při měření v zalisovaných a otevřených pánvičkách. Je proto nutné měřit vždy za stejných podmínek.

Fáze  $\alpha$  byla uspořádaná do radiálních sférolitů, fáze  $\gamma$  do tyčinek, které se větvaly a zaoblily, pokud k tomu měly prostor (dendritický růst). Sférolity byly v matrici E mnohem větší než v matrici C. Přídavek obou typů siliky zvýšil  $T_m$  matrice C (více HDK) a krystalický podíl mírně klesl. Krystalický podíl byl u nanokompozitů E původních i po IK vždy větší o 3–5 % ve srovnání s nanokompozity C,  $T_m$  byla stejná pro oba typy nanokompozitů původní i po IK. Oba typy siliky působily jako nukleační činidlo pro zvýšení  $T_c$  ve srovnání s čistou matricí a větší počet a menší velikost sférolitů. Vyšší  $T_c$  byla naměřená pouze pro E-2A200, jinak byla stejná pro oba typy nanokompozitů původních i po IK.

Rychlost růstu sférolitů byla dvakrát větší pro nanokompozity E. U matrice C ani jeden z typů siliky výrazně neovlivnil rychlost jejího růstu. U matrice E vysokou rychlost růstu způsobila silika HDK do 0,5 obj. %, zatímco pro A200 je rychlost krystalizace vysoká při jejím objemovém množství nad 1 %.

Nukleační vliv siliky byl zcela zřetelně viditelný na IK exotermických křivkách. U matrice C proces krystalizace po přidavku siliky začal mnohem dříve a vykázal prudší nárůst. S rostoucí  $T_{ik}$  se časový rozdíl v začátku krystalizace snižoval, vliv typu a množství siliky se ale nezměnil u obou typů matric. Prostým vizuálním zhodnocením křivek bylo zřejmé, že typ a množství siliky měl na krystalizační děj matrice C pro všechny  $T_{ik}$ , stejně tak jako na rychlost růstu sférolitů při  $T_{ik} = 128$  °C, malý efekt. U matrice E krystalizační děj velmi urychlila silika 2A200, ale se zvyšujícím se  $T_{ik}$  krystalizační proces urychlovala také 2HDK. Nukleační efekt 2A200 v matrici E se projevil jak vyšší teplotní stabilitou, tak vyšší  $T_m$ ,  $T_c$  a  $w_c$ .

Křivky IK získané na DSC byly proložené Avramiho funkcí. Snižující se koeficient spolehlivosti s rostoucí  $T_{ik}$  a postupná deformace IK křivek především pro počáteční časy krystalizace a znalost struktury testovaných materiálů vedou k závěru, že na začátku krystalizace probíhá konkurenční děj nukleace a růstu fáze  $\alpha$  a  $\gamma$ ; takže by pro vyhodnocení

IK křivek bylo vhodné použít složitější matematický model, což by ale bylo nad rámec této práce. Přesto ale parametry získané z prosté Avramiho rovnice korespondují se všemi předchozími pozorováními a poskytují orientační informaci o rychlosti nukleace a mechanismu růstu.

Parametr  $k$  je připisovaný především ději nukleace, který se značně urychlil, po přidání obou typů siliky k matrici C, protože jeho hodnota vzrostla několikrát a mírně ještě vzrostl pro vyšší obsah siliky. S rostoucím  $T_{ik}$  samozřejmě prudce klesal, ale rozdíl vzhledem k matrici zůstal stejný. Mírně vyšší hodnotu dosahoval u nanokompozitů plněných HDK, která se zdá proces nukleace urychlovat. U matrice E se projevila větší nukleační schopnost siliky HDK při obsahu do 1 obj. % a výrazný vliv opět projevila silika 2A200, což bylo prokázáno také z rychlosti růstu sférolitů. Parametr  $k$  byl ale o polovinu menší než u nanokompozitů C.

Rychlost krystalizace vyjádřená jako inverzní hodnota času nutného pro dosažení poloviny krystalického podílu (poločas krystalizace,  $\tau_{1/2}$ ) vzrostla s rostoucí  $T_{ik}$  (od nejnižší po nejvyšší testovanou) v rámci daného typu materiálu 3krát u matrice C a C-1A200, E-2HDK, 4krát u C-2A200, C-1HDK, C-2HDK, 5krát pro E-1A200, E-2A200, 3,5krát pro E-1HD. Přídavek obou typů siliky k matrici C snížil rychlost krystalizace 2–3krát, přičemž vždy více pro HDK a také vyšší obsah siliky. Vyšší rozdíl v rychlosti krystalizace byl pro nižší  $T_{ik}$ . V rámci matrice E byla rychlost krystalizace nejnižší pro siliku A200, přičemž nižší byla pro 2A200. Velmi podobný obsah siliky HDK v rámci  $T_{ik}$  rychlost krystalizace příliš neovlivnil a v závislosti na  $T_{ik}$  byla rychlost krystalizace vyšší o 50–20 % (nižší  $T_{ik}$ –vyšší  $T_{ik}$ ) pro poloviční obsah siliky ve srovnání s nanokompozity C.

Při srovnání vlivu stejného množství a typu siliku na krystalizační proces obou matric lze srovnat pouze kompozity 1HDK, kde byla rychlost krystalizace vyšší pro nanokompozity E o 15 % pro  $T_{ik} = 121^\circ\text{C}$ , ale pro  $T_{ik} = 124^\circ\text{C}$  pouze o 5 %. U 2HDK nanokompozitů je rychlost krystalizace vyšší pro matrici E pro  $T_{ik} = 121^\circ\text{C}$  i když tato obsahuje o 30 % méně siliky než matrice C, ale pro  $T_{ik} = 124^\circ\text{C}$  je tomu naopak. U nanokompozitů se silikou A200, které je o 18 % více v matrici E byla rychlost krystalizace vždy nižší o cca 40 % pro všechny  $T_{ik}$ . Pro nanokompozity 1A200 byla rychlost krystalizace vyšší pro matrici E, která obsahovala o 30 % více siliky pro  $T_{ik} = 123^\circ\text{C}$ , pak byla nižší. Ze všech získaných výsledků je zřejmé, že silika ovlivňuje jak proces nukleace, tak proces růstu, ale velmi nutné je připravit vzorky o stejném množství siliky. Také je zřejmé, že rychlost krystalizace jednorozměrné a dvourozměrné probíhá jinak, protože sférolity rostly vždy rychleji v matrici E; trend vlivu typu a množství siliky ale zůstal stejný pro jednotlivé matrice za předpokladu, že rychlost růstu  $\alpha$  fáze byla stejná jako pro fázi  $\gamma$ . Proces nukleace ale stejný nebude.

Vzhledem k tomu, že nukleace nebyla čistě termální ani atermální, i když spíše inklinovala k procesu atermálnímu pro všechny typy testovaných vzorků, jak bylo zjištěno z IK pod POM, není možné se zcela přesně vyjádřit k rychlost určujícímu mechanismu růstu. Srovnáním parametrů  $n$ , které jak pro matrici C, tak pro všechny typy nanokompozitů dosahovaly hodnot 2,2–2,7 víceméně bez ohledu na  $T_{ik}$  lze ale závěrem říci, že mechanismem určujícím rychlost krystalizace je v nanokompozitech transport krystalizující látky ke krystalitu (difuze).

Aktivační energie krystalizace se jen mírně zvýšila pro C-1A200 ve srovnání s čistou matricí, ale pro aktivaci krystalizace nanokompozitů C-2A200, C-1HDK a C-2HDK byla nutná energie o 15–20 % vyšší ve srovnání s čistou matricí. Podobně vysoká aktivací energie byla potřeba pro aktivaci krystalizace E-A200 nanokompozitů, energie pro E-1HDK byla stejná jako pro C-1A200, ale pro E-2HDK byla nižší než pro čistou matrici C.

## 6 Seznam použitých zdrojů

- [1] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Brno: VUT, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [2] Bartak, M.: *Vlastnosti, příprava a použití nanokompozitů termoplast-mineralni plnivo*. Zlin, 2006. 65 s., 6 s. příloh. Bakalářská práce na Fakultě technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlině. Vedoucí bakalářské práce Ing. et Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.
- [3] ROTHON, R. *Particulate-filled polymer composites*. 2nd ed. Shrewsbury, UK: Rapra Technology, 2003, x, 544 p. ISBN 978-185-9573-822.
- [4] Chasing nanocomposites. [online]. [cit. 2013-04-29]. Dostupné z: <http://www.ptonline.com/articles/chasing-nanocomposites>
- [5] Plastemart. [online]. [cit. 2013-04-29]. Dostupné z: [http://www.plastemart.com/upload/literature/225\\_art\\_ppnanocomposites.asp](http://www.plastemart.com/upload/literature/225_art_ppnanocomposites.asp)
- [6] MLEZIVA, Josef. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-859-2072-7.
- [7] Lyondellbasell - Polymers. [online]. [cit. 2013-04-28]. Dostupné z: <https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/>
- [8] NORTON, D.R. a A. KELLER. The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene. *Polymer*. roč. 26, č. 5, s. 704-716. ISSN 00323861. DOI: 10.1016/0032-3861(85)90108-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve>
- [9] AWAYA, H. Morphology of different types of isotactic polypropylene spherulites crystallized from metl. *Polymer*. 1988, 29, s. 591-596.
- [10] GREGOROVÁ, Miroslava; FOJT, Bohuslav; VÁVRA, Václav. *Mikroskopie horninotvorných a technických materiálů*. 1. Brno: Moravské zemské muzeum, 2002. 325 s. ISBN 80-7028-195-2
- [11] MAIER, Clive a Teresa CALAFUT. *Polypropylene: the definitive user's guide and databook*. Norwich, NY: Plastics Design Library, c1998, xx, 432 p. ISBN 18-842-0758-8.
- [12] SAUJANYA, C. a S. RADHAKRISHNAN. Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate composite. *Polymer*. roč. 42, č. 16, s. 6723-6731. ISSN 00323861. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00140-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386101001409>
- [13] LEDNICKÝ, František. *Mikroskopie a morfologie polymerů*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita, 2009, 71 s. ISBN 978-80-7372-486-3
- [14] LEDNICKÝ, František. *Mikroskopie a morfologie polymerů*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita, 2009, 97 s. ISBN 978-80-7372-487-0
- [15] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymeric materials: structure, properties, applications*. Munich: Carl Hanser Verlag, 2001, 277 s. ISBN 34-462-1461-5.
- [16] GRELLMANN, Wolfgang. *Polymer testing*. Editor Wolfgang Grellmann, Sabine Seidler. Cincinnati, Ohio: Hanser Gardner Publications, 2007, xxix, 674 s. ISBN 15-699-0410-3.
- [17] TJONG, S. C., S. P. BAO a G. D. LIANG. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites toughened with SEBS-g-MA: Structure-property relationship. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. roč. 43, č. 21, s. 3112-3126. ISSN 0887-6266. DOI: 10.1002/polb.20596. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/polb.20596>
- [18] KALAITZIDOU, Kyriaki, Hiroyuki FUKUSHIMA, Per ASKELAND a Lawrence T. DRZAL. The nucleating effect of exfoliated graphite nanoplatelets and their influence on the

crystal structure and electrical conductivity of polypropylene nanocomposites. *Journal of Materials Science*. roč. 43, č. 8, s. 2895-2907. ISSN 0022-2461. DOI: 10.1007/s10853-007-1876-3. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-007-1876-3>

[19] BURGT, Frank Peter Theodorus Johannes van der. Crystallization of isotactic polypropylene: the influence of stereo-defects. [S.l.: s.n.], 2002. ISBN 90-386-2674-6

[20] SHAHIN, M. M; OLLEY, R. H.; BLISSETT, M. J. Refinement of Etching Techniques to Reveal Lamellar Profiles in Polyethylene Banded Spherulites. *Journal of Polymer Science*. 1999, 37, s. 2279–2286.

[21] POTHIRAT, Tipawan, Bunjerd JONGSOMJIT a Piyasan PRASERTHDAM. Effect of Zr-Modified SiO<sub>2</sub>-Supported Metallocene/MAO Catalyst on Copolymerization of Ethylene/1-Octene. *Catalysis Letters*. roč. 121, 3-4, s. 266-273. ISSN 1011-372x. DOI: 10.1007/s10562-007-9327-y. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10562-007-9327-y>

[22] SINGH, L. P., S. K. BHATTACHARYYA, G. MISHRA a S. AHALAWAT. Functional role of cationic surfactant to control the nano size of silica powder. *Applied Nanoscience*. roč. 1, č. 3, s. 117-122. ISSN 2190-5509. DOI: 10.1007/s13204-011-0016-1. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s13204-011-0016-1>

[23] ARUN KUMAR, D., J. MERLINE SHYLA a Francis P. XAVIER. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nano composites for solar cell applications. *Applied Nanoscience*. roč. 2, č. 4, s. 429-436. ISSN 2190-5509. DOI: 10.1007/s13204-012-0060-5. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s13204-012-0060-5>

[24] ] CHEN, Minjie, Guohua TIAN, Yong ZHANG, Chaoying WAN a Yinxi ZHANG. Effect of silicon dioxide on crystallization and melting behavior of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. roč. 100, č. 3, s. 1889-1898. ISSN 0021-8995. DOI: 10.1002/app.23315. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.23315>

[25] TAN, Xiumin, Yongshen XU, Na CAI a Guangwei JIA. Polypropylene/silica nanocomposites prepared by in-situ melt ultrasonication. *Polymer Composites*. roč. 30, č. 6, s. 835-840. ISSN 02728397. DOI: 10.1002/pc.20598. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pc.20598>

[26] HORVATH, Z. The effect of molecular mass on the polymorphism and crystalline structure of isotactic polypropylene. *EXPRESS Polymer Letters*. roč. 4, č. 2, s. 101-114. ISSN 1788618x. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2010.15. Dostupné z: [http://www.expresspolymlett.com/articles/EPL-0001047\\_article.pdf](http://www.expresspolymlett.com/articles/EPL-0001047_article.pdf)

[27] KARGER-KOCSIS, József. *Polypropylene structure, blends and composites : Volume I Structure and Morphology*. 1st edition : Chapman and Hall, 1995. p. 351. ISBN 0-412-58430-1.

[28] DE ROSA, Claudio, Finizia AURIEMMA, Marcello PAOLILLO, Luigi RESCONI a Isabella CAMURATI. Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Regiodefective, Highly Stereoregular Isotactic Polypropylene: Â Effect of Regiodefects versus Stereodeflects and Influence of the Molecular Mass. *Macromolecules*. roč. 38, č. 22, s. 9143-9154. ISSN 0024-9297. DOI: 10.1021/ma051004x. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma051004x>

[29] CEBE, Peggy a Su-Don HONG. Crystallization behaviour of poly(ether-ether-ketone). *Polymer*. roč. 27, č. 8, s. 1183-1192. ISSN 00323861. DOI: 10.1016/0032-3861(86)90006-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386186900066>



[30] PAPAGEORGIOU, George Z., Dimitris S. ACHILIAS, Dimitris N. BIKIARIS a George P. KARAYANNIDIS. Crystallization kinetics and nucleation activity of filler in polypropylene/surface-treated SiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Thermochimica Acta*. roč. 427, 1-2, s. 117-128. ISSN 00406031. DOI: 10.1016/j.tca.2004.09.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603104004186>

## 7 Seznam použitých symbolů a zkratek

AFM	mikroskopie atomárních sil
Al(OH) <sub>3</sub>	hydroxid hlinitý
aPS	ataktický polystyren
Ca(OH) <sub>2</sub>	hydroxid vápenatý
CaCO <sub>3</sub>	uhličitan vápenatý
CD-ROM	optický datový nosič
CLSM	konfokální laserová rastrovací mikroskopie
CMC	kompozity s keramickou maticí
CO <sub>2</sub>	oxid uhličitý
Cu	měď
D	průměr
d	konstantní tloušťka krystalitu pro dvourozměrný systém a konstantní poloměr tyčky krystalického útvaru pro jednorozměrný systém
d	mezirovinná vzdálenost (Braggův zákon)
DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie
DVD	optický datový nosič
E <sub>a</sub>	aktivační energie
FTIR	infračervená spektroskopie Fourierova záření
g	rychlost růstu krystalitu
GM	General Motors
H <sub>2</sub> O	voda
HCl	kyselina chlorovodíková
HDPE	nízkotlaký PE
iPP	izotaktický polypropylén
iPS	izotaktický polystyren
k	konstanta Avramiho rovnice související s teplotou krystalizace
k <sub>0</sub>	teplotně nezávislý předexponenciální faktor
L	délka (mikroskopie)
l	lineární nárůst počtu zárodků při termální nukleaci
L	počet zárodků vzniklých při atermální nukleaci
LDPE	vysokotlaký PE
m	hmotnost
MFR	průtok taveniny (z angl. melt flow rate)
MM	makromolekuly
MMC	kompozity s kovovou maticí
Mn	průměrná molekulová hmotnost
mPP	polypropylén metalocenového typu
MS	hmotnostní spektrometr
Mw	vážený průměr molekulové hmotnosti
Mw/Mn	polydisperzita
n	exponent Avramiho rovnice závislého od mechanismu nukleace a růstu
n	celé číslo charakteristické pro řád difrakce (Braggův zákon)
PA	polyamidy

PA6	polyamid 6
PA66	polyamid 66
PBT	polybutylentereftalán
PC	polykarbonát
PE	polyetylén
PET	polyethyléntereftalát
PMC	kompozity s polymerní matricí
PMMA	polymetylmetakrylát
POM	polarizační optický mikroskop
POM	polyoxymethylén
PP	polypropylén
PTFE	polytetrafluorethylen
PVA	polyvinylacetát
R	koeficient spolehlivosti (Avramiho rovnice)
R	univerzální plynová konstanta
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
SiCl <sub>4</sub>	chlorid křemičitý
SiO <sub>2</sub>	oxid křemičitý
t	čas od začátku krystalizace
t <sub>1/2</sub>	poločas krystalizace
T <sub>c</sub>	teplota krystalizace
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
T <sub>g</sub>	teplota skelného přechodu
T <sub>ik</sub>	teplota izotermické krystalizace
TiO <sub>2</sub>	oxid titaničitý
T <sub>m</sub>	teplota tání
T <sub>r</sub>	inflexní bod rozkladného kroku
VHS	videokazeta
w <sub>c</sub>	stupeň krystalinity
XRD	difrakce rentgenova záření
ZrO <sub>2</sub>	oxid zirkoničitý
λ	vlnová délka rentgenového záření (Braggův zákon)
α(t)	objemový podíl zkrystalizované fáze v čase <i>t</i>
θ	úhel dopadu rentgenového svazku (Braggův zákon)
τ <sub>1/2</sub>	poločas krystalizace
ΔH <sub>m</sub>	entalpie tání polymeru
ΔH <sub>m</sub> <sup>0</sup>	entalpie tání 100% krystalického polymeru